

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-288242

(43)公開日 平成8年 (1996) 11月1日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
II O 1 L 21/285			H O 1 L 21/285	C
C 2 3 C 16/18			C 2 3 C 16/18	
II O 1 L 21/205			H O 1 L 21/205	
21/3205			21/88	R

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 31 頁)

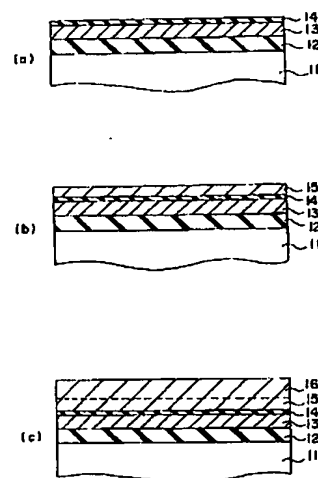
(21)出願番号	特願平8-24073	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成8年 (1996) 2月9日	(72)発明者	梶田 明広 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平7-46586	(72)発明者	金子 尚史 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝研究開発センター内
(32)優先日	平7 (1995) 2月13日	(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び化学気相成長装置

(57)【要約】

【課題】 製造装置の大型化や複雑化、及び実効的な配線抵抗の上昇を招くことなく、CVD法を用いて非常に高純度の銅薄膜を下地との密着性良く堆積することを可能とする半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 基体上に中間薄膜を形成する工程、この中間薄膜上に、銅原子を含む有機金属化合物からなる原料ガスと酸化性ガスとを供給して、化学気相成長を行ない、微量の酸素を含み、銅を主成分として含む第1の導電性薄膜を形成する第1の気相成長工程、酸化性ガスの供給を停止し、前記原料ガスを供給して化学気相成長を行ない、銅を主成分として含む第2の導電性薄膜を形成する第2の気相成長工程、及び前記第1及び第2の気相成長の温度よりも高い温度で前記第1及び第2の導電性薄膜を熱処理する工程を具備することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に中間薄膜を形成する工程、

この中間薄膜上に、銅原子を含む有機金属化合物からなる原料ガスと酸化性ガスとを供給して、化学気相成長を行ない、微量の酸素を含み、銅を主成分として含む第1の導電性薄膜を形成する第1の気相成長工程、及び酸化性ガスの供給を停止し、前記原料ガスを供給して化学気相成長を行ない、銅を主成分として含む第2の導電性薄膜を形成する第2の気相成長工程を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 基体上に中間薄膜を形成する工程、

この中間薄膜上に、銅原子を含む有機金属化合物からなる原料ガスと酸化性ガスとを供給して、化学気相成長を行ない、微量の酸素を含み、銅を主成分として含む第1の導電性薄膜を形成する第1の気相成長工程、酸化性ガスの供給を停止し、前記原料ガスを供給して化学気相成長を行ない、銅を主成分として含む第2の導電性薄膜を形成する第2の気相成長工程、及び前記第1及び第2の気相成長の温度よりも高い温度で前記第1及び第2の導電性薄膜を熱処理する工程を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、

前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記気化室には、その面に沿って前記液状有機金属化合物が流れつつ気化する気化面を有する気化手段が備えられていることを特徴とする化学気相成長装置。

【請求項4】 その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、

前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、

前記原料供給手段は、回転可能な円筒状リボルバーと、この円筒状リボルバー内に円筒状リボルバーの中心軸に平行にかつ円筒状リボルバーの中心軸から離れて配置され、入口及び出口を有し、入口が前記円筒状リボルバーの一方の端面に開口し、出口が前記円筒状リボルバーの他方の端面に開口するシリンダーと、前記円筒状リボルバーを回転させる手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第1の位置にあり、原料貯蔵室から液状有機金属化合物を供給する原料液供給手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第2の位置にあり、高圧ガスを供給する手段と、その入口が前記円筒状リボルバーの他方の端面の前記第2の位置に対応する位置にある原料液噴出ノズルと、前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第1の位置にきたときに前記原料液供給手段を作動して前記

液状有機金属化合物を前記シリンダー内に供給し、前記シリンダーの入口が前記第2の位置にきたときに前記高圧ガス供給手段を作動して、高圧ガスを前記シリンダー内に供給し、前記原料液噴出ノズルを通して原料液を間欠的に噴出する手段とを具備することを特徴とする化学気相成長装置。

【請求項5】 原料供給手段により原料貯蔵室から気化室に液状有機金属化合物を供給する工程と、気化室内において液状有機金属化合物を気化する工程と、気化室内で気化した原料ガスを化学気相反応室に供給する工程と、前記化学気相反応室内において、基体上に薄膜を形成する工程とを具備する化学気相成長方法において、前記原料供給手段は、回転可能な円筒状リボルバーと、この円筒状リボルバー内に円筒状リボルバーの中心軸に平行にかつ円筒状リボルバーの中心軸から離れて配置され、入口及び出口を有し、入口が前記円筒状リボルバーの一方の端面に開口し、出口が前記円筒状リボルバーの他方の端面に開口するシリンダーと、前記円筒状リボルバーを回転させる手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第1の位置にあり、原料貯蔵室から液状有機金属化合物を供給する原料液供給手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第2の位置にあり、高圧ガスを供給する手段と、その入口が前記円筒状リボルバーの他方の端面の前記第2の位置に対応する位置にある原料液噴出ノズルとを具備し、前記原料供給手段により原料貯蔵室から気化室に液状有機金属化合物を供給する工程は、

(a) 前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第1の位置にきたときに前記原料液供給手段を作動して前記液状有機金属化合物を前記シリンダー内に供給する工程、

(b) 前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第2の位置にきたときに前記高圧ガス供給手段を作動して、高圧ガスを前記シリンダー内に供給する工程、及び前記工程(a)及び(b)を繰り返す、前記原料液噴出ノズルを通して原料液を間欠的に噴出する工程を具備することを特徴とする化学気相成長方法。

【請求項6】 その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、

前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、

前記化学気相反応室内の、前記気化室からの原料ガスにさらされる部分の少なくとも1部は、銅又は銅酸化物で被覆されていることを特徴とする化学気相成長装置。

【請求項7】 その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、

前記化学気相反応室に接続され、前記化学気相反応室内

を真空排気するための排気系、及び前記化学気相反応室に有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記化学気相反応室内と前記排気系との間の少なくとも1ヶ所に、内面が銅又は銅酸化物で被覆された加熱可能な反応生成物除去装置を有することを特徴とする化学気相成長装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細な配線や電極となる金属薄膜層を有する半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】DRAM、マイクロプロセッサに代表される半導体装置においては、微細金属配線のための材料として、AlもしくはAl合金が一般的に用いられている。しかし、半導体装置の動作のより高速化の要求に対し、配線用金属としてAlに比べ、低電気抵抗を有する金属材料が望まれている。これは、微細配線間の浮遊容量に起因する電気信号のRC遅延が高速動作時に障害となるためであり、RC遅延を低減するには配線抵抗を低下させることが効果的であるためである。従って、近年では、電気抵抗率がAl ( $2.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) に比べより低いCu ( $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) が微細配線用材料として検討されている。

【0003】Cuは、Alに比べ自己拡散の活性化エネルギーが高く、ストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションといった配線を構成する金属原子の拡散挙動が支配する現象に対し高い耐性を有するため、Cuを用いることにより配線の信頼性も向上させることができる。

【0004】ところで、このような優れた特性を有することが期待されるCu配線は、以下の諸問題のため、工業的利用には至っていない。一般に、半導体装置に用いられる微細金属配線は、リソグラフィー技術によるレジストのパターニングと、これをマスクとした配線金属薄膜の反応性イオンエッチング等により形成される。しかし、Cu薄膜の場合にはこの反応性イオンエッチング等のドライエッチング技術による微細配線加工が困難であるという問題点を有する。

【0005】そこで最近、配線形成領域の絶縁膜に予め溝を形成しておき、この配線用溝が形成された基体にCu等の金属薄膜を一様に堆積し、溝内部以外に堆積した金属薄膜を機械研磨或いは化学的機械研磨法によって除去し、最終的に埋め込み配線を形成する手法が検討されている。

【0006】埋め込み配線形成のためには、溝内に均一にCu薄膜を埋め込む必要がある。このための堆積を行う場合、堆積原子の基体への入射方向に異方性がないスパッタリング法などの物理蒸着法(PVD)では、溝内に空洞がしやすい。また、多層配線層間の電氣的接続

をとるためのビアホール等の接続孔は、一般に配線用溝よりもアスペクト比が高いため、そのような接続孔内にPVD法で均一な堆積を行うことは益々困難になる。このため、段差被覆性の優れた化学気相成長法(CVD)によるCu薄膜の堆積が有望視されている。

【0007】しかしながら、CVD法により形成したCu薄膜にあつては、次のような問題があつた。即ち、Cuはシリコン酸化膜やシリコン中を急速に拡散するため、能動領域までCu原子が拡散した場合、トランジスタの電気特性に悪影響を及ぼす。このため、配線層からのCuの拡散を阻止する目的で拡散防止用薄膜(バリア層)をCu配線層の下地として敷く、或いはCu配線をバリア層で囲む対策がなされる。バリア層としては、高融点金属の窒化物、例えばTiNなどが用いられるが、このバリア層とCu薄膜との間の密着性が弱い。このため、前記の研磨工程や銅薄膜堆積後の熱処理工程において、Cu薄膜の剥がれが生じ、問題となる。

【0008】なお、膜剥がれの原因は、被堆積下地表面に形成された下地薄膜の自然酸化膜がCu薄膜との密着性を弱めるためと考えられる。下地表面の自然酸化膜は熱的に安定な高融点金属の酸化物であり、上層のCuと反応を起こして密着性を向上させるためには、半導体装置の製造工程では適用不可能な高温の熱処理が必要となってしまう。

【0009】密着性を向上させる一つの方法として、Arなどの不活性ガスイオンを基体に対し高エネルギーで照射し、スパッタリング現象を用いて上記自然酸化膜をエッチングし、引き続きCu薄膜を堆積する方法がある。この方法を記載する文献としては、(Applied Physics Letter, Vol. 59, P. 2332-2334 (1991)) 記載のS. K. Reynoldsらの論文がある。ここでは、Ta下地表面をArイオンによりスパッタリングし、下地表面の再酸化を抑制した状況下で引き続きCuを化学気相成長させており、良好な密着性が得られたとしている。

【0010】しかし、被堆積基体の表面形状が、上記埋め込み配線形成用の溝パターンであつたり、或いはコンタクトホールやビアホール形成用の穴パターンである場合には、入射イオンの方向性のため、凹部にエッチングむらが生じ易く、均一な酸化膜の除去が困難である。また、CVD装置の他に基板クリーニング用の装置若しくは下地堆積用の成膜装置をCVD装置の真空槽に連結した構造が必要となり、装置の大型化と工程の複数化を招くという問題がある。

【0011】密着性を向上させるもう一つの方法として、上記バリア層とCu薄膜の間に密着性を高めるための薄膜層(密着層)を設ける方法がある。例えば、Tiをバリア層上に堆積し、引き続きCuを堆積する方法である。この方法では、密着層材料を適当に選択すれば高い密着性が得られるが、同時に以下の問題点もある。即ち、前述のように密着層の表面に自然酸化膜があつては

ならない。更に、配線の微細化に伴って、電気抵抗率が比較的高い密着層とバリア層の断面積が配線断面積全体に対して占める割合が大きくなり、配線の抵抗上昇を引き起こす。この点からも新たに密着層を加えることには問題がある。

【0012】以上述べてきたように、従来技術を用いて微細Cu配線用薄膜を形成する場合、特にCVD法によりCu薄膜を形成する場合においては、被堆積下地とCu薄膜の密着性が悪いという問題があった。また、Cu配線薄膜をCVD法によって形成する場合、原料ガスである有機金属化合物を構成するCu以外の元素、例えばヘキサフルオロアセチルアセトン基を含む有機銅化合物では、C、O、FがCu薄膜中に不純物として混入する。その混入量はCVD時の成膜の諸条件、特に成膜温度に依存するが、これら成膜条件を最適化してもなお、Cu薄膜中には数千ppmの前記不純物が混入する。そして、これら不純物の存在によりCu薄膜の抵抗の上昇を招くという問題があった。

【0013】CVDにより形成されたCu薄膜中に不純物が含まれるのは、CVD原料ガスを構成する有機化合物の配位子中の元素、例えばCやOが化学気相成長の途中にCu薄膜中に混入するためである。従って、CVD-Cu薄膜の高純度化への試みは、CVD原料ガスである有機銅化合物の分子構造を改良することによりなされてきた。具体的には、Cu薄膜中に有機化合物の配位子中の元素が取り込まれないように、配位子やCVD反応生成物の蒸気圧が高い有機銅化合物を選択することや、化学気相成長中の配位子分子自体の熱分解に起因する不純物の混入を抑制するために、成膜温度を低温化できるように有機銅化合物を改良することが検討されてきた。

【0014】この結果、1価の銅化合物であるヘキサフルオロアセチルアセトン銅に様々なオレフィン配位子又はアルキン配位子を付加した有機銅化合物がCVD原料として報告され、良好な段差被覆性等、優れたCu成膜特性を実現出来ることが明らかになっている。これら有機銅化合物の代表的な例である(Hfac)Cu(tmvs (ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅)について記載する文献として、Journal de Physique IV, Colloque C2, pp271-278 (1991)に記載のJ. A. T. Normanらによる論文がある。

【0015】この論文では、Cu膜中の不純物元素をオージェ電子分光法(AES)により分析しており、C、F、Oのような不純物分析では、その検出限界は高々1%程度であり、後述するように、AES法よりもさらに検出感度が高い2次イオン質量分析法(SIMS法)を用いて不純物を分析した場合に、数千ppmのC、F、Oが不純物として混入していることが、本発明者らの実験により明らかになっている。

【0016】また、Cu膜の電気抵抗率も $2.0\mu\Omega\cdot$

cmと、バルクのCuに比べて10%以上も高い。従って、従来のCVD技術を用いて、更に高純度かつ低抵抗のCu膜を形成することは困難であるという問題点がある。

【0017】一方、配線金属であるCuは前述のようにバリア層上に形成されるが、バリア層表面は一般に自然酸化膜で覆われている。前記Cu錯体を用いた熱CVD法においては、被堆積下地が絶縁体である場合には、下地表面上でのCu錯体の分解が起こり難い。このため、Cu堆積初期過程において、上記のような自然酸化膜を有する下地上でのCuの核発生は、自然酸化膜がない金属上での核発生に比べ起こりにくい。この結果として、Cu堆積初期過程におけるCu核密度がPVD法などの他のCu堆積手段に比べて低下し、堆積したCuが連続膜になるために要するCu堆積量が相対的に増す。

【0018】即ち、CVD法においてはPVD法と比較して薄い連続膜を得ることが困難であるという問題点を有している。また、同様の理由でCVD法により堆積したCu薄膜の表面形状はPVD法に比べ甚だ劣るという重大な問題点を有する。これらの問題点により、段差被覆性の良好さなどの利点があるにも拘らず、微細配線形成手段としてのCu堆積にCVD法を用いることを困難にしている。

【0019】上記問題点を解決し、平滑性の優れたCu薄膜を得るために、従来から以下に述べるような方法が提案されている。即ち、被堆積下地として酸化膜のない金属膜を用意するものであり、この方法の参考文献としては前記したS. K. Reynoldsらの論文がある。ここではバリア層であるTa薄膜を堆積した後、Cu堆積直前にTa表面をArイオンによりスパッタリングして表面の酸化層を物理的に除去し、Ta表面の再酸化を抑制した状況下で引き続きCuをCVDにより堆積しており、CVD時の下地表面での核発生密度が上がるため、Cu膜厚250nmで平滑性の良好なCu薄膜を得ている。

【0020】また、スパッタエッチングによらない他の方法の参考文献としては(VMIC conference, P254(1990))記載のN. Awayaらの論文がある。ここでは、バリア層上にCuを薄くスパッタリング法により堆積し、CVDによるCu堆積前に下地Cu膜を水素還元雰囲気中に晒して下地Cu膜表面のCu酸化層を還元することによって、CVD時の下地Cu表面でのCu核発生密度を上げており、平滑性の優れたCu薄膜を得ている。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の手段ではCVD法によって形成されるCu薄膜の平滑性を達成するために、CVD工程の他に下地前処理や下地堆積のためのスパッタリング工程が必要となり、工程の複雑化を招く。また、下地の形状が埋め込み配線形成用

の微細溝であったり、多層配線層間を電氣的に接続するための微細穴（ビアホール）である場合には、スパッタリング現象を利用する上述の手段では、アスペクト比の高い溝或いは穴の側壁や底面でのスパッタリング除去、下地堆積の均一性が悪くなるという問題点がある。その結果として、平坦な下地上では平滑なCu薄膜がCVD法により形成可能でも、高アスペクトの溝、穴内では堆積したCu薄膜の平滑性が悪化し、溝や穴内に空隙が残ることが懸念される。

【0022】一方、Cu-CVDにおける原料ガスへの水（H<sub>2</sub>O）或いは酸素（O<sub>2</sub>）添加効果に関する参照文献としては、以下の論文が知られている。即ち、A. V. Gelatos らの論文では、CVD原料ガスである（Hf ac）Cu（tmvs）にH<sub>2</sub>Oを添加する（MRS BULLETIN, vol. xix, No. 8, pp. 49-54(1994)）ことが記載されており、アスペクト比約3のビアホールを段差被覆性良く埋め込むことが可能であることが示されている。これは、H<sub>2</sub>O添加がCu堆積過程における核発生密度を増加させる効果があるためと考えられているが、H<sub>2</sub>O分圧を十分小さくして還元性領域でCVDを行わない限りCu酸化物が生成されるため、電気抵抗率がH<sub>2</sub>Oを添加しないで作成したCu膜の4倍以上に増加するという問題を有している。

【0023】また、Z. Hammadi らの論文では、CVD原料ガスであるCu（acac）<sub>2</sub>にO<sub>2</sub>を添加する（J. Appl. Phys., vol. 73, pp. 5213-5215(1993)）ことが記載されており、CVD中に常にO<sub>2</sub>を供給し、O<sub>2</sub>を供給しないとP添加シリコン基板上にCu薄膜堆積が生じないことが示されている。しかし、得られたCu膜は金属的な電気伝導性と同じ温度依存性を示すものの、室温における電気抵抗率は物理蒸着で作成されたCu薄膜の電気抵抗率の2倍であり、Al配線に比べて低い抵抗を有するというCu配線の優位性が得られていない。

【0024】このように、配線や電極等の金属薄膜層を有する半導体装置の製造方法においては、CVD法による（hfac）Cu<sup>+</sup>（tmvs）



【0030】ここで（hfac）<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup>は2価の銅化合物であり、室温で緑色の固体である。

【0031】ところで、（hfac）Cu<sup>+</sup>（tmvs）の分解反応は160℃といった低温においても進行するので、上記のように基板表面に低温堆積を行うことができるという利点を有する反面、基板周辺の加熱された部分にもCu堆積が生じやすい。例えばウエハーを加熱するために設置されたヒータの周辺部なども、ウエハーと同程度の温度まで加熱されるため、Cu堆積が進行する。ウエハー上へのCu堆積を繰り返行うと、ウエハー表面以外に堆積するCuは累積し、その膜厚が増大して、最終的には膜剥がれが生じる。剥がれたCu膜はダストとなってウエハー表面を汚染することになる。

って形成した銅薄膜はPVD法によるものよりも優れた段差被覆性を示し、微細銅配線の形成に望ましいことは認められるものの、被堆積下地と銅薄膜との密着性に問題がある。これを改善するために従来用いられてきた方法では、製造装置の大型化や複雑化を招いたり、実効的な配線抵抗が上昇してしまうなどの新たな問題点が生じる。

【0025】また、被堆積下地であるバリア層表面に自然酸化膜が存在する場合には、堆積される銅薄膜の表面平滑性が悪くなる問題点がある。この銅薄膜の表面平滑性を改善するために従来用いられてきた方法では、上記自然酸化膜を除去したり、バリア層上に自然酸化膜がない薄膜をさらに積層するなどの工程が追加され、配線形成工程の複雑化を招くという新たな問題点が生じる。

【0026】さらに、原料ガスと共にH<sub>2</sub>O或いはO<sub>2</sub>を同時に供給する従来法では、Cu薄膜の電気抵抗率の増加のため、低抵抗配線薄膜としてのCuの優位性が得られないという問題点がある。

【0027】以上、CVD法によりCu薄膜を形成するプロセス上の問題点について説明したが、そのようなCVD法を実施するためのCVD装置にも種々の問題点がある。即ち、CVD原料ガスとしては、上記（hfac）Cu<sup>+</sup>（tmvs）に代表される1価の銅化合物が以下の点で優れている。それは、CVD原料ガスとして必要な蒸気圧を有している点、また200℃以下の低温にてCuの堆積が可能である点、また比較的表面平滑性の優れたCu膜を得ることができる点などをあげることができる。

【0028】J. A. T. Norman らの Journal de Physique C2（1991）pp. 271-278記載の論文によれば、（hfac）Cu<sup>+</sup>（tmvs）は基板表面において次のような反応によりCu原子を析出することが知られている。

【0029】

【0032】特に、ウエハーを保持する目的で、あるいはウエハー表面へのCu堆積を防止する目的で設けられたウエハー外周部を覆う保持リングは、ウエハーと直接接するためにCVD中最もCu堆積が進行しやすい。また多くの場合、この保持リングは石英ガラス等の絶縁物によって形成されているため、堆積したCVD-Cu膜はより剥がれ易く問題となる。なお、絶縁膜基板上に堆積したCVD-Cu膜は密着性が劣悪で剥がれ易いことはよく知られている事実である。したがって、この膜剥がれが生じる前にCVD装置の動作を停止し、その内部に意図せず付着したCu膜を洗浄・除去する必要がある。このことはCVD装置の稼働率を著しく低下させ、その結果工業的生産性を損なう問題がある。

【0033】また今一つの問題として、上記原料ガス反応に基づく反応生成物(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>の再付着がある。Appl. Phys. Lett. 59 pp2332-2334 (1991) 記載のScott K. Reynoldsらの論文において開示されているように、(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>は80℃で約1 Torrの蒸気圧を有していること、また(hfac)Cu<sup>+</sup>(tmvs)より熱的に安定であり、前記のような低温のCVDでは分解が起こり難いことから、ウエハー表面やその周辺部表面での再付着と凝結は起こり難い。

【0034】しかしながら、室温あるいはそれ以下に冷却された表面、例えばCVD反応室と原料ガスを排気するための真空ポンプの間の配管などが存在する場合、この表面にて凝結が起こり、固体の(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>微結晶が析出する。(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>微結晶の存在は、ウエハー表面を汚染したり、真空ポンプの精密加工部分を傷つけたりする原因となる。このため析出した(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>を定期的に除去する必要がある。このことは、CVD装置の稼働率を著しく低下させ、その結果工業的生産性を損なう問題がある。

【0035】(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>の除去に関しては、CVD反応室と真空ポンプとの間に液体窒素によって冷却されたトラップを設置し、トラップ表面に意図的に(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>等の反応生成物を吸着させる方法がJ. Electrochem. Soc. 140 (1993) pp1434-1439記載のA. Jainらの論文等に開示されている。この方法を用いることにより、ポンプへの固体の(hfac)<sub>2</sub>Cu<sup>2+</sup>の侵入を防止することができるが、定期的にトラップを交換するかトラップ内部の洗浄が必要であり、上記と同様の理由で工業的生産性を損なう問題が依然として存在した。

【0036】このように、配線や電極等の金属薄膜層を有する半導体装置の製造方法においては、CVD法によって形成したCu薄膜はPVD法によるものよりも優れた段差被覆性を示し、微細銅配線の形成に望ましいことは認められるものの、CVD反応室の加熱された部位に意図しないCu薄膜が堆積し、これが膜剥がれを起こしてダストの原因になる問題がある。これを改善するために従来用いられてきた方法では、定期的にCVD装置内を洗浄する必要が生じ、工業的生産性を低下させてしまうなどの新たな問題が生じる。

【0037】また、CVD原料ガスとして優れた特性を有する1価の銅化合物は、反応生成物を発生し、これが真空ポンプ内等に凝集することによって、真空ポンプの故障の原因となる問題がある。これを改善するために従来用いられてきた方法では、CVD反応室と真空ポンプとの間に冷却トラップを設け、反応生成物を捕獲除去するものがあるが、定期的にトラップを交換したり、トラップ内部を洗浄する必要が生じ、工業的生産性を低下させてしまうなどの新たな問題点が生じる。

【0038】また、上述のように優れた成膜特性を有するCVD技術を半導体装置の製造等に工業的に利用する場合、成膜工程の安定性を得るためには、原料ガスの供給を安定化させる必要があると考えられる。液体原料を使用するCVDでは、原料ガスをCVD反応室へ供給するため、以下のような方法が従来用いられてきた。即ち、原料液体を滴した容器を加熱することにより原料ガスの蒸気圧を上げて蒸発させるとともに、Ar等の不活性ガスで原料ガスをバブリングすることによって原料ガスの蒸発を促進し、不活性ガスに同伴した原料ガスをCVD反応室に供給するバブリング法がある。

【0039】また、他の従来法として、所定量の液体流量を制御して送り出すことが可能なマイクロポンプ又は液体マスフローコントローラーと、この送り出された液体を加熱気化するための気化器の組合せによって、原料ガスをCVD反応室に供給する液体輸送法がある。液体輸送法をCuのCVDに適用した例としては、MRS BULL ETIN / JUNE 1993 pp.22-29 (1993)に記載のA. E. Kalyerosらの論文がある。

【0040】しかし、バブリング法においては、蒸気圧を上げる目的で加熱するために、バブリング容器内で原料の化合物が熱分解や重合をしやすく、このため蒸気圧が変化したり、CVD原料として望ましくない化合物に変化する場合があり、問題となる。また、蒸気圧が低い化合物では、大量の原料ガスを供給することは困難であるという問題点を有する。

【0041】一方、液体輸送法は、バブリング法に比べ、大量の原料ガスを輸送・供給できる点や、気化器に供給する直前まで室温で原料を保持できるため、貯蔵槽中での原料の変質を防止出来る等の利点があるが、加熱された気化器に液体を送り込む目的で設置された開閉バルブあるいはそれに類する開閉機構も加熱されるため、これら開閉機構部分で原料の変質が生じ、その結果、コンダクタンスが小さい開閉機構が目詰まりを起こしたり、開閉機能が失われたりする問題点を有する。

【0042】本発明の目的は、製造装置の大型化や複雑化を招くことなく、かつ実効的な配線抵抗の上昇を招くこともなく、CVD法を用いて非常に高い純度を有する銅薄膜を下地との密着性良く堆積することができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0043】また、本発明の他の目的は、装置内部の加熱された部分に意図せず堆積したCu膜の膜剥がれを防止することにより、ウエハーのダストによる汚染を防止し、かつ装置内の洗浄の頻度を下げることにより、装置の稼働率を上げることを可能とする化学気相成長装置を提供することにある。

【0044】更に、本発明の他の目的は、原料液が貯蔵槽内で変質したり、気化器への入口に設置された開閉機構において分解して目詰まりを生ずることなく、大量の原料ガスを制御性よく、安定してCVD反応室に供給す

ることを可能とする化学気相成長装置を提供することにある。

【0045】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明（請求項1）は、基体上に中間薄膜を形成する工程、この中間薄膜上に、銅原子を含む有機金属化合物からなる原料ガスと酸化性ガスとを供給して、化学気相成長を行ない、微量の酸素を含み、銅を主成分として含む第1の導電性薄膜を形成する第1の気相成長工程、及び酸化性ガスの供給を停止し、前記原料ガスを供給して化学気相成長を行ない、銅を主成分として含む第2の導電性薄膜を形成する第2の気相成長工程を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0046】本発明（請求項2）は、基体上に中間薄膜を形成する工程、この中間薄膜上に、銅原子を含む有機金属化合物からなる原料ガスと酸化性ガスとを供給して、化学気相成長を行ない、微量の酸素を含み、銅を主成分として含む第1の導電性薄膜を形成する第1の気相成長工程、酸化性ガスの供給を停止し、前記原料ガスを供給して化学気相成長を行ない、銅を主成分として含む第2の導電性薄膜を形成する第2の気相成長工程、及び前記第1及び第2の気相成長の温度よりも高い温度で前記第1及び第2の導電性薄膜を熱処理する工程を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0047】本発明（請求項3）は、その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記気化室には、その面に沿って前記液状有機金属化合物が流れつつ気化する気化面を有する気化手段が備えられていることを特徴とする化学気相成長装置を提供する。

【0048】本発明（請求項4）は、その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記原料供給手段は、回転可能な円筒状リボルバーと、この円筒状リボルバー内に円筒状リボルバーの中心軸に平行にかつ円筒状リボルバーの中心軸から離れて配置され、入口及び出口を有し、入口が前記円筒状リボルバーの一方の端面に開口し、出口が前記円筒状リボルバーの他方の端面に開口するシリンダーと、前記円筒状リボルバーを回転させる手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第1の位置にあり、原料貯蔵室から液状有機金属化合物を供給する原料液供給手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第2の位置にあり、高圧ガスを供給する手段と、その入口が前記円筒状リボルバーの他方の端面の前記第2の位置に対応す

る位置にある原料液噴出ノズルと、前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第1の位置にきたときに前記原料液供給手段を作動して前記液状有機金属化合物を前記シリンダー内に供給し、前記シリンダーの入口が前記第2の位置にきたときに前記高圧ガス供給手段を作動して、高圧ガスを前記シリンダー内に供給し、前記原料液噴出ノズルを通して原料液を噴出する手段とを具備することを特徴とする化学気相成長装置を提供する。

10 【0049】本発明（請求項5）は、原料供給手段により原料貯蔵室から気化室に液状有機金属化合物を供給する工程と、気化室内において液状有機金属化合物を気化する工程と、気化室内で気化した原料ガスを化学気相反応室に供給する工程と、前記化学気相反応室内において、基体上に薄膜を形成する工程とを具備する化学気相成長方法において、前記原料供給手段は、回転可能な円筒状リボルバーと、この円筒状リボルバー内に円筒状リボルバーの中心軸に平行にかつ円筒状リボルバーの中心軸から離れて配置され、入口及び出口を有し、入口が前記円筒状リボルバーの一方の端面に開口し、出口が前記円筒状リボルバーの他方の端面に開口するシリンダーと、前記円筒状リボルバーを回転させる手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第1の位置にあり、原料貯蔵室から液状有機金属化合物を供給する原料液供給手段と、その出口が前記円筒状リボルバーの一方の端面の第2の位置にあり、高圧ガスを供給する手段と、その入口が前記円筒状リボルバーの他方の端面の前記第2の位置に対応する位置にある原料液噴出ノズルとを具備し、前記原料供給手段により原料貯蔵室から気化室に液状有機金属化合物を供給する工程は、（a）前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第1の位置にきたときに前記原料液供給手段を作動して前記液状有機金属化合物を前記シリンダー内に供給する工程、（b）前記回転手段によりシリンダーが回転し、前記シリンダーの入口が前記第2の位置にきたときに前記高圧ガス供給手段を作動して、高圧ガスを前記シリンダー内に供給する工程、及び前記工程（a）及び（b）を繰り返す、前記原料液噴出ノズルを通して原料液を間欠的に噴出する工程を具備することを特徴とする化学気相成長方法を提供する。

30 【0050】本発明（請求項6）は、その表面に薄膜が形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、前記化学気相反応室に接続され、液状有機金属化合物を気化する気化室、及び原料貯蔵室から前記気化室に、前記液状有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記化学気相反応室内の、前記気化室からの原料ガスにさらされる部分の少なくとも1部は、銅又は銅酸化物で被覆されていることを特徴とする化学気相成長装置を提供する。

50 【0051】本発明（請求項7）は、その表面に薄膜が



形成される基体をその中に保持する化学気相反応室、前記化学気相反応室に接続され、前記化学気相反応室内を真空排気するための排気系、及び前記化学気相反応室に有機金属化合物を供給する原料供給手段を具備し、前記化学気相反応室内と前記排気系との間の少なくとも1ヶ所に、内面が銅又は銅化合物で被覆された加熱可能な反応生成物除去装置を有することを特徴とする化学気相成長装置を提供する。

【0052】以下、本発明についてより詳細に説明する。

【0053】本発明の方法は、化学気相成長法により、基板上に銅を主成分として含む薄膜を形成するに際し、最初に銅を含む有機金属化合物からなる原料ガスと、酸化性ガスを導入し、次いで酸化性ガスの導入を停止して原料ガスの導入を続け、銅を主成分として含む薄膜を形成することを特徴とする。また、本発明の方法は、上述のように薄膜を形成した後に、化学気相成長の温度よりも高い温度で薄膜の熱処理を行なうことを特徴とする。

【0054】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものがあげられる。

【0055】(1) 拡散防止用薄膜として、Ti、Nb、Ta、Wなどの高融点金属、TiN、WNなどに代表される高融点金属の窒化物、TaSi<sub>2</sub>に代表される高融点金属の珪化物、若しくはこれら高融点金属とSiとNを含む3元合金薄膜を用いること。

【0056】(2) 酸化性ガスとして、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、又はH<sub>2</sub>Oを用いること。

【0057】(3) 銅薄膜を成長する際の基体温度を200℃以下に設定すること。

【0058】(4) 原料ガスである有機銅化合物として、酸素原子を介して銅原子と結合したルイス基を含む分子構造を有した有機金属化合物を用いること。具体的には有機銅化合物として、β-ジケトンナト化合物、例えば(Hf ac)Cu(lmv s)([CF<sub>3</sub>CO]<sub>2</sub>Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si))；ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅)を用いること。

【0059】(5) 堆積開始より所定時間だけ酸化性ガス、例えばO<sub>2</sub>をCVD反応室へ供給し、この酸化性ガスの供給を停止後、Cu膜厚が所望の値になるまで(酸化性ガスを添加しない)原料ガスだけの熱CVDを行うこと。このとき、原料ガスのパブリングや輸送のためのキャリアガスは、特に用いてもかまわない。

【0060】(6) Cu堆積後、真空中又は還元雰囲気、例えばH<sub>2</sub>ガス中でCVD成膜温度以上、好ましくは300℃以上、より好ましくは300～500℃の熱処理を行うこと。

【0061】(7) 絶縁膜に形成された溝状の凹部に本発明によるCu堆積方法を用いてCuを埋め込み、溝内部以外のCuを化学的機械研磨若しくは機械研磨によって除去することによって、埋め込みCu配線或いは電極

を形成すること。或いは、絶縁膜に形成された穴状の凹部に本発明によるCu堆積方法を用いてCuを埋め込み、穴内部以外のCuを化学的機械研磨若しくは機械研磨によって除去することにより、ビアプラグ又はコンタクトプラグを形成すること。

【0062】(8) 酸化性ガスと銅原料ガスとの分圧比が2より小さくなるように、もしくは酸化性ガスの供給量と銅原料ガスの供給量との比が2より小さくなるように、好ましくは0.1～2となるように、CVD反応室への酸化性ガスの供給を制御すること。

【0063】(9) 上記の酸化性ガスと銅原料ガスの同時供給するCVD法により、下地基体上に微量の酸素を含有する銅薄膜を堆積し、引き続き銅原料ガスのみ供給するCVD法により酸素を含有させない銅薄膜を堆積することにより、微量の酸素を含有させた銅薄膜と酸素を含有させない銅薄膜との積層構造を形成すること。さらに、望ましくは前記酸素含有銅薄膜層の酸素濃度が銅原子に対して1原子%以下であること。

【0064】(10) 微量の酸素を含有する銅薄膜の膜厚は、極く薄い、連続膜として認識される程度であること、例えば、100～500オングストロームであること。

(11) 酸化性ガスは、O<sub>2</sub>、オゾン、又はCO<sub>2</sub>であること。

【0065】本発明の方法では、CVD法によるCu堆積初期にCVD原料ガスと共にO<sub>2</sub>ガスを供給すること、及びCu堆積後に堆積温度よりも高温で減圧熱処理を行うことにより、下地である拡散防止用薄膜とCu薄膜との密着性が向上し、研磨法による埋め込みCu配線への加工が可能となる。また、成膜初期のO<sub>2</sub>添加により、原料ガス構成元素に起因する不純物がCu薄膜中に混入することを抑制でき、高純度で低抵抗のCu配線を形成することが可能となる。

【0066】ここで、本発明の作用について、より具体的に説明する。

【0067】本発明は、自然酸化膜を有する拡散防止用薄膜又は密着用薄膜を被堆積下地とする基体上にCu薄膜を熱CVD法により形成する方法において、下地層とCu薄膜層との密着性を改善し、かつ高純度で低抵抗率のCu薄膜を微細配線・電極用薄膜として形成する方法を提案するものである。

【0068】具体的には以下の方法による。まず、SiO<sub>2</sub>などの絶縁膜上に拡散防止用薄膜又は密着用薄膜を堆積する。拡散防止用薄膜としては、一般的に600℃程度の高温度までCuの拡散防止効果があることが知られている高融点金属、例えばNb、Ta、Wなどの薄膜、或いは高融点金属の窒化物薄膜、例えばTiN、WNなどに代表される薄膜、高融点金属の珪化物薄膜、例えばTaSi<sub>2</sub>に代表される薄膜、若しくはこれら高融点金属とSiとNを含む3元合金薄膜を用いることが出来

る。

【0069】拡散防止用薄膜を堆積後、Cu薄膜堆積のため基板を熱CVD反応室に移送する。この移送において、一般的には基板はクリーンルーム大気に曝されるため、拡散防止用薄膜の表面は酸化され、極薄い高融点金属酸化物からなる自然酸化膜層が形成される。このようにして用意した被堆積基体を熱CVD反応室に装着し、所定温度に加熱する。表面平滑性の優れたCu薄膜を堆積するためには、基体温度として200℃以下が望ましい。

【0070】Cu堆積(CVD)は、被堆積基体が装着され真空排気されたCVD反応室に有機銅化合物を供給することにより開始されるが、このときCVD反応室に有機銅化合物ガスと共に酸化性ガスとして例えばO<sub>2</sub>ガスを同時に供給することが本発明の特徴の1つである。O<sub>2</sub>ガスの供給量は流量調整器(マスフローコントローラ)によって一定量に保持される。

【0071】原料ガスである有機銅化合物としては、酸素原子を介して銅原子と結合したルイス基を含む分子構造を有した有機金属化合物、例えばβ-ジケトナト銅

(1)化合物(1)は化合物中のCuが、1価であることを表す)を用いる。この種類の有機銅化合物は50℃程度の低温で比較的高い蒸気圧が得られ、かつ上記基体温度でCuの堆積が起こることが知られている。また、Oを介してルイス基が銅原子と結合している構造を有するため、上記のO<sub>2</sub>ガスの導入によって後述の実施例に示すような高純度のCu膜の堆積が可能になると考えられる。上記化合物としてより具体的には、(Hf a c) Cu (t m v s) ([CF<sub>3</sub> CO)<sub>2</sub> CH] Cu (C<sub>6</sub> H<sub>13</sub> S i) ; ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅)に代表されるβ-ジケトナト銅(1)・オレフィン化合物や(Hf a c) Cu (t m s a) ([CF<sub>3</sub> CO)<sub>2</sub> CH] Cu (C<sub>6</sub> H<sub>13</sub> S i) ; ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルシリルアセチレン銅)に代表されるβ-ジケトナト銅

(1)・アルキン化合物を用いる。有機銅化合物はその自己分解温度よりも低い温度で加熱することにより気化させ、気体状態でCVD反応室に供給する。この時、原料ガスのバブリングや輸送のためのキャリアガスは特に用いてもかまわない。

【0072】また、O<sub>2</sub>ガスは原料ガスとは別の配管によってCVD反応室に供給する。これは、原料ガスとO<sub>2</sub>ガスとの供給系を共通とした場合、例えばO<sub>2</sub>ガスによる有機銅化合物のバブリングなどを行った場合、液体或いは固体の有機銅化合物とO<sub>2</sub>が反応することによって有機銅化合物の蒸気圧の低下などの望ましくない現象が生ずるためである。

【0073】Cu堆積時間は原料ガスを供給する時間で決まるが、このCu堆積時間のうちO<sub>2</sub>ガスを同時に供給する時間はその一部であることが望ましい。即ち、堆

積開始より所定時間だけO<sub>2</sub>をCVD反応室へ供給し、O<sub>2</sub>供給を停止後、Cu膜厚が所望の値になるまで(O<sub>2</sub>を添加しない)原料ガスだけの熱CVDを行う。つまり、Cu成膜初期過程においてのみO<sub>2</sub>同時供給を行う。O<sub>2</sub>同時供給は後述のように下地とCuとの密着性を向上させる効果及びCu膜への不純物混入を低減させる効果があるが、Cu堆積速度は、逆に原料ガスだけを供給した場合のCu堆積速度に比べ減少する。従って、上記のようにCu成膜初期のみO<sub>2</sub>添加する理由は、成膜時間を長くすることなくCu薄膜の密着性と純度の向上を達成することにある。

【0074】CVD初期過程において供給するO<sub>2</sub>は、原料ガス供給量に対して所定量であることが望ましい。即ち、原料ガスの分圧をP<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>の分圧をP<sub>2</sub>と記述した場合、(P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>)<2となるような原料ガス供給量およびO<sub>2</sub>供給量に設定することが望ましい。もしくは、原料ガス供給量をJ<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>供給量をJ<sub>2</sub>と記述した場合に(J<sub>2</sub>/J<sub>1</sub>)<2となるように供給量を設定することが望ましい。この供給量制御の理由として

は、上記供給条件下において、従来のCVD方法で堆積したCu膜中の不純物濃度に比べ、不純物濃度が1/100以下の高純度Cu膜が堆積可能となるためである。

【0075】本発明の方法によるCu-CVDにおけるO<sub>2</sub>添加が不純物混入を大幅に低減させるメカニズムについては、未だ解明されていないが、本発明者は以下のように推測している。即ち、不純物としてCu膜中に混入する元素は、原料ガスとして(Hf a c) Cu (t m v s)を用いた場合、C、F、Oであり、(t m v s)基に含まれるSiはCu膜中に検出されない。したがって、不純物源は(Hf a c)基あるいは中間生成物の(Hf a c) Cuであると考えられる。

【0076】CVDによるCu成膜初期過程においては、原料ガスはTiN等の拡散防止用薄膜の表面にて分解することになるが、この過程において表面に吸着した(Hf a c)基または(Hf a c) Cuが更にCF<sub>3</sub>等のより分子量の小さい分解生成物に解離し、これら分解生成物が成長中のCu膜中に取り込まれる結果、不純物混入が起こると考えられる。また、このようにして堆積した不純物を含有するCu膜上に引き続きCVD法によるCu膜堆積を続けても、同様の機構により不純物が混入し続け、その結果得られるCu膜の純度を低下させると考えられる。

【0077】一方、本発明によるCu成膜初期にO<sub>2</sub>同時供給をする方法では、上記の不純物源である分解生成物の発生を抑制することができるため、あるいは上記分解生成物が発生しても直ちに表面から脱離させることができるために、不純物混入量を従来のCVD法に比べ極めて少なくできると考えられる。また、このようにして堆積された高純度Cu膜上へ、引き続き原料ガスだけのCVD法によって堆積されるCu膜は、不純物の混入が極

めて少なくなると考えられる。

【0078】本発明ではCVD法によるCu堆積後、Cu堆積温度以上で熱処理を行うことをもう1つの特徴とする。熱処理温度としては密着性を向上させるために300℃以上が望ましい。また、熱処理雰囲気としては熱処理中のCuの酸化を防止するために真空或いは減圧H<sub>2</sub>が望ましい。

【0079】次に、本発明によるCu微細埋め込み配線の形成方法について説明する。Cuは絶縁膜に形成された溝状の凹部に本発明によるCu堆積方法を用いて埋め込まれる。この溝内面にはCuを堆積する前に拡散防止用薄膜を予め堆積しておく。Cu堆積は、溝が完全に埋め込まれるまで行う。Cu堆積の方法は、前述と同様に、Cu堆積初期にO<sub>2</sub>ガスを原料ガスである有機銅化合物と共にCVD反応室へ供給することによって行う。

【0080】この時、同時供給するO<sub>2</sub>ガスは、原料ガス供給量に対して所定量であることが望ましい。即ち、原料ガスの分圧をP<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>の分圧をP<sub>2</sub>と記述した場合、 $(P_2/P_1) < 2$ となるような原料ガス供給量およびO<sub>2</sub>供給量に設定することが望ましい。もしくは、原料ガス供給量をJ<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>供給量をJ<sub>2</sub>と記述した場合に $(J_2/J_1) < 2$ となるように供給量を設定することが望ましい。その結果、不純物含有量が極めて少ないCu膜を得ることができる。

【0081】本発明によるCVD法により溝にCuを埋め込んだ後、堆積したCu膜と下地の拡散防止層との密着性を向上させるために、さらにCu堆積温度よりも高温で熱処理を行う。熱処理はCuの酸化を防止するため、真空中または減圧H<sub>2</sub>中が望ましい。

【0082】次に、溝内部以外のCuを化学的機械研磨若しくは機械研磨によって除去することによって、埋め込みCu配線或いは電極を形成する。これらO<sub>2</sub>添加CVDと熱処理を行うことにより、上記研磨工程においてCu膜剥がれが生じない程度のCu膜と下地拡散防止用薄膜との密着性が得られる。その結果、Cu埋め込み配線、埋め込み電極の形成が可能となる。

【0083】なお、O<sub>2</sub>同時供給によるCVDを行って堆積したCu膜について熱処理を行わなかった場合、若しくは成膜初期にO<sub>2</sub>添加を行わない熱CVDによって堆積したCu膜を熱処理した場合には、共に研磨工程時にCu膜の剥がれが生じる。即ち、本発明では、Cu成膜初期のO<sub>2</sub>同時供給とCu成膜後の熱処理の両方を行うことが、密着性を向上させるために必要であることを強調しておく。

【0084】また、本発明は、埋め込み配線・電極形成に限らず、半導体装置の能動層と配線層を電気的に接続するためのCuコンタクトプラグの形成、或いは多層配線構造を有する半導体装置の配線層間を電気的に接続するためのCuビアプラグ形成にも用いることができる。さらに、研磨法による配線加工のみならず、ドライエツ

チングによる配線加工を用いた場合においても、密着性の優れたCu薄膜形成方法として本発明は利用可能である。

【0085】なお、CuのCVD開始時にO<sub>2</sub>を同時供給し、さらにCu薄膜堆積後に熱処理することにより密着性が向上する理由は明確ではないが、次のように推定される。即ち、O<sub>2</sub>の同時供給により下地とCu薄膜の界面に微量の酸素を含むCuの酸化膜が形成され、このCuの酸化膜は拡散防止用薄膜上の自然酸化膜と密着性が良いと考えられる。さらに、Cu堆積後に熱処理することにより、上記酸素含有Cu膜と下地の自然酸化膜との相互拡散が進行し、上記の酸化膜同士の密着性が更に向上するからと考えられる。但し、熱処理後にSEMにより界面を観察しても、現状では相互拡散層の形成は確認できていない。しかしながら、O<sub>2</sub>供給と熱処理により密着性が格段に向上するのは本発明者らの実験により確認している。

【0086】以上、本発明のCu堆積方法として、熱CVDを例に説明したが、プラズマCVD法、光CVD法などの他のCVD法に関しても本発明は適用可能である。

【0087】また、本発明のCu堆積用下地として、種々の拡散防止用薄膜を例として説明したが、層間絶縁膜に拡散防止能力がある場合には、上記拡散防止膜の代わりにCuの核発生促進用の金属薄膜や密着用金属薄膜を堆積用下図として用いても、本発明は適用可能である。

【0088】さらに、本発明は、配線のエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーション耐性を向上させる効果が知られている微量の合金化金属元素、例えばSn、Co、Te等をCuに添加することも適用可能である。この場合、酸化性ガスを同時供給しない第2のCu層堆積中に、合金化金属を含む有機金属化合物ガスを有機銅化合物ガスとともに供給することによって、銅を主成分とする合金を形成することができる。

【0089】

【発明の実施の形態】以下、本発明の種々の実施例について説明する。

【0090】実施例1

図1は、本発明の第1の実施例に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。この実施例では、TiN上に密着性の良好なCu薄膜を堆積する方法の一例を示す。

【0091】図1(a)に示すように、被堆積基板としては、シリコンウエハ11上に絶縁膜としてシリコン酸化膜12を100nm形成したものをを用いた。この基板上にスパッタリング法によりCuに対する拡散防止層としてTiN薄膜13を90nm形成した。Cu堆積のための成膜装置間の搬送のために、上記TiNを含む基板を一旦大気に晒した。従って、基板の最表面層であるTiN薄膜13の表面にはTi酸化物からなる自然酸化膜14が形成されることとなる。

【0092】次に、この基板を熱CVD装置の反応室に装着し、 $1 \times 10^{-4}$  Paまで真空排気した後、熱CVD法によってCu薄膜を堆積した。Cuの原料ガスにはヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅(hfac)Cu(tmv s)を用いた。その分子式は $[(CF_3CO)_2CH]Cu(C_5H_7Si)$ である。これを加熱気化することにより、200℃に加熱した基板上へCu原料ガスを供給せしめ、同時にO<sub>2</sub>ガスを原料ガスとは別系統の配管系より供給することによって、減圧熱CVDを行った。

【0093】この成膜中の原料ガス分圧は約0.3 Torrであり、O<sub>2</sub>ガス分圧は約0.08 Torrであった。原料ガス供給に関して、キャリアガスは用いなかった。なお、CVD中の反応室圧力部設定は、反応室と真空排気ポンプとの間に設けたコンダクタンス可変バルブの開口率を調整することにより行った。

【0094】具体的には、30秒間、原料ガスとO<sub>2</sub>原料ガスを同時供給して、図1(b)に示すようにCu膜15を形成した後、O<sub>2</sub>ガスの供給を止め、原料ガスのみによる熱CVDを引き続き90秒間行って、図1

(c)に示すようにCu膜16を形成した。成膜初期の30秒間(原料ガスとO<sub>2</sub>同時供給)によって堆積されたCu膜15の膜厚は約30 nmであり、その後の原料ガスのみによるCVDと併せた計2分間の堆積により、約250 nmのCu膜を堆積した。

【0095】以上のように成膜したCu膜についてホットウォール型の石英炉を用いて10分間の減圧熱処理を行った。熱処理温度は450℃であり、雰囲気ガスはH<sub>2</sub>、圧力は0.1 Torrとした。熱処理後、H<sub>2</sub>中で基板を室温まで冷却し、実施例試料を得た。

【0096】このCu/TiN/SiO<sub>2</sub>/Siウエハの積層構造を有する試料のCu膜とTiNとの密着性を試験するために、テープ(スコッチ・メンディングテープ・R810、住友3M社製)を用いて引き剥がし試験を行った。その結果、Cu膜の剥がれは生じなかった。

【0097】一方、比較例として同じ被堆積基板を用い、同一の実験装置を用いてCVD時にO<sub>2</sub>同時供給を行わない従来熱CVDによって堆積したCu膜を用意した。このCu膜に対し上記実施例と同じH<sub>2</sub>中減圧熱処理を行った後、テープ引き剥がし試験を行ったところ、Cu膜は下地TiNとの間で箔状に剥がれた。また、O<sub>2</sub>同時供給を行わない従来熱CVDによって堆積したCu膜に対し、熱処理を行わなかった場合についても、テープ引き剥がし試験の結果、同様のCu膜剥がれが生じた。さらに、前述の本実施例と同じ手順でCu膜を成膜した試料について、減圧熱処理を行わなかった場合、テープ引き剥がし試験にてCu膜剥がれが生じた。

【0098】以上のことから、本発明によるCu膜形成

方法を用いることにより、熱CVD法にて堆積したCu膜と下地TiNとの密着性を向上させることができることが確認された。

【0099】次に、本発明によりTiN下地上に形成したCu膜について、2次イオン質量分析法(SIMS)により膜中の不純物を分析した。不純物として注目した元素は、CVD原料ガスである(hfac)Cu(tmv s)の構成元素であるC, O, F, Siである。CVDで堆積したCu膜中の不純物濃度の定量化は、スパッタリング法で堆積した高純度Cu膜(C, O, F, Siの濃度はSIMS検出限界以下)にC, O, F, Siを所定量イオン注入したものを標準試料として、検出イオン強度の比較により行った。

【0100】図2(a)に本実施例試料のCu膜深さ方向の不純物濃度のSIMS分析結果を示した。図2

(a)から明かなように、本実施例によって作成したCu膜中では、Siについては $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下(検出限界以下)、Fについては $2 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>、Cについては $3 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>、Oについて $4 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>である。これらをCu原子密度に対する比率で表すと、F: 2 ppm, C: 4 ppm, O: 5 ppmとなる。なお、図2(a)で横軸TiN・SiO<sub>2</sub>・Si中に相当する部分でC, O, Fの濃度が上がっているように見えるが、これは放出イオン強度が母材に依存して変化するためであり、縦軸の濃度値はCu中に対してのみ適用可能な値である。

【0101】一方、比較例として同じ被堆積基板及び拡散防止層を用い、これに(hfac)Cu(tmv s)を原料ガスとする熱CVDを2分間行い、Cu膜を堆積した。堆積温度及び原料ガス分圧は実施例と同条件である。この時、実施例に示したO<sub>2</sub>の同時供給は行わなかった。Cu堆積後、実施例に示した熱処理と同じ方法で、減圧H<sub>2</sub>中の熱処理を行った。このようにして作成した比較例の試料について、SIMSによるCu膜中の不純物の定量化分析を行った。その結果を図2(b)に示した。

【0102】図2(b)から明かなようにCu膜中の不純物濃度はFが $1 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>(1200 ppm)、Cが $7 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>(8300 ppm)、Oが $2 \times 10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup>(2400 ppm)、Siが $1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下(SIMS検出限界以下)であり、F, C, Oが数千ppm不純物としてCu中に含まれていることが分かる。

【0103】以上のことから、本発明におけるCVD成膜初期のO<sub>2</sub>同時供給によるCu薄膜形成方法は、原料ガスに起因するCu膜中のF, C, O不純物濃度を従来熱CVD法で形成したCu膜に比べ約1/100にすることができ、Cu膜の高純度化に大きな効果があるといえる。

【0104】実施例2

図3は、本発明の第2の実施例に係る半導体装置の製造工程を示す斜視図である。この実施例では、絶縁体層に埋め込み配線用の溝を形成し、この溝表面にTiNバリア層を形成した基体に、密着性の良好なCu埋め込み配線を形成する方法の一例を示す。

【0105】図3(a)に示すように、被堆積基板としては、シリコンウエハ31上に絶縁膜としてシリコン酸化膜32を400nm形成し、リソグラフィ工程によりシリコン酸化膜32上のレジスト(図示せず)を配線パターンに加工し、このレジストをマスクとして反応性イオンエッチングを用いて、深さ400nm、幅0.3μmの埋め込み配線用の溝をシリコン酸化膜32に形成したものを川いた。

【0106】次に、スパッタリング法によりTiN薄膜33を30nm堆積した。Cu堆積のための成膜装置間の搬送のために、上記TiNを含む基板を一旦大気に晒した。従って、基板の最表面層であるTiN薄膜33の表面には、Ti酸化物からなる自然酸化膜34が形成されることとなる。

【0107】次に、この基板を熱CVD装置の反応室に装着し、第1の実施例と同様の条件で、熱CVD法によってCu薄膜を基板表面全面に堆積した。具体的には、CVDの開始より30秒間、原料ガスとO<sub>2</sub>原料ガスを同時供給して、図3(b)に示すように、Cu膜35を形成した後、O<sub>2</sub>ガスの供給を止め、原料ガスのみを導入して熱CVDを引き続き90秒間行って、図3(c)に示すように、Cu膜36を形成した。

【0108】成膜初期の30秒間(原料ガスとO<sub>2</sub>同時供給)によって堆積されたCu膜35の膜厚は約30nmであり、その後の原料ガスのみによるCVDと併せた計2分間の堆積により、約250nmのCu膜を堆積した。

【0109】次に、上記積層構造を有する基板を減圧水中にて10分間熱処理した。熱処理温度は450℃であり、熱処理雰囲気はH<sub>2</sub>、圧力は0.1Torrとなるように調整した。

【0110】このようにして得られた本発明に基づく試料を化学的機械研磨法(CMP)を用いて埋め込み配線に加工した。配線加工後の概略図を図3(d)に示した。CMPにはグリシンと過酸化水素水とシリカ微粒子と純水からなるスラリーを川いた。CMP中のCu膜剥がれは認められず、Cu層と下地TiN層との間の密着性が良好であることが確認できた。一方、Cu成膜初期にO<sub>2</sub>を同時供給しなかった比較例では、CMP中にCu膜が剥がれてしまい、埋め込みCu配線が形成できなかった。

【0111】また、本実施例によるCu埋め込み配線の電気抵抗率を4端子電気抵抗測定法により評価したところ、室温にて $1.7 \pm 0.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ が得られた。電気抵抗率における誤差はCu配線断面積を走査型電子顕

微鏡像から導出した結果生じた測定誤差である。バルクのCuの電気抵抗率は20℃にて $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、本発明に基づいて形成したCu埋め込み配線は、Cu膜中の不純物濃度が非常に低いため、バルクCuの電気抵抗率とほぼ同じ抵抗率が達成されている。

#### 【0112】実施例3

この実施例では、高融点金属を含有する各種の拡散防止層上に、本発明に係る熱CVD法によりCu膜を形成した場合に、Cu膜と拡散防止層との間の密着性が改善される例を示す。

【0113】被堆積基板としては、シリコンウエハ上に絶縁膜としてシリコン酸化膜を100nm形成したものを川いた。この基板上にスパッタリング法によりCuに対する拡散防止層として、後述する表1に示す下地薄膜を90nm形成した。即ち、拡散防止層としてNb, Ta, W, Mo, TaN, WN, TaSi<sub>2</sub>, TiSi<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub>薄膜を川いた。Cu堆積用成膜装置間の搬送のために、上記拡散防止層を含む基板を一旦大気に晒した。従って、基板の最表面層である拡散防止層表面には、該層の構成成分である高融点金属の酸化物からなる自然酸化膜が形成されることとなる。

【0114】次に、この基板を熱CVD装置の反応室に装着し、第1の実施例と同様の条件で、熱CVD法によってCu薄膜を堆積した。具体的には、CVD開始より30秒間、原料ガスとO<sub>2</sub>原料ガスを同時供給した後、O<sub>2</sub>ガスの供給を止め、原料ガスのみによる熱CVDを引き続き90秒間行った。成膜初期の30秒間(原料ガスとO<sub>2</sub>同時供給)によって堆積されたCu膜の膜厚は約30nmであり、その後の原料ガスのみによるCVDと併せた計2分間の堆積により、約250nmのCu膜を堆積した。

【0115】以上のように成膜したCu膜についてホットウォール型の石英炉を用いて減圧熱処理を10分間行った。熱処理温度は450℃であり、雰囲気ガスはH<sub>2</sub>、圧力は0.1Torrとした。熱処理後、H<sub>2</sub>中で基板を室温まで冷却し、実施例試料を得た。

【0116】このCu/拡散防止層/SiO<sub>2</sub>/Siウエハの積層構造を有する試料のCu膜と拡散防止層との密着性を試験するために、テープ(スコッチ・メンディングテープ・R810、住友3M社製)により引き剥がし試験を行った。その結果、Cu膜の剥がれは生じなかった。

【0117】一方、比較例として同じ被堆積基板を用い、同一の実験装置を用いてCVD時にO<sub>2</sub>同時供給を行わない従来の熱CVDによって堆積したCu膜を用意した。このCu膜に対し上記実施例と同じH<sub>2</sub>中減圧熱処理を行った後、テープ引き剥がし試験を行ったところ、Cu膜は下地である拡散防止層との間で箔状に剥がれた。また、O<sub>2</sub>同時供給を行わない従来の熱CVDによって実施例と同じ拡散防止層上に堆積したCu膜に対

し、熱処理を行わなかった場合についても、テープ引き剥がし試験の結果、同様のCu膜剥がれが生じた。さらに、前述の本実施例と同じ手順でCu膜を成膜した試料について、減圧熱処理を行わなかった場合、テープ引き

剥がし試験にてCu膜剥がれが生じた。以上の実施例、及び比較例を下記の表1にまとめた。

[0118]

[表1]

	密着性 (テープ引き剥がし試験結果)							
	Nb	Ta	W	Mo	TaN	WN	TaSi <sub>2</sub>	TiSiN
実施例	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例A	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例B	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例C	×	×	×	×	×	×	×	×

[0119] なお、上記の表中で、比較例A～Cは、次の場合を示している。

[0120] 比較例A：原料ガスのみ供給によるCu-CVD後、H<sub>2</sub>中熱処理

比較例B：原料ガスのみ供給によるCu-CVD、熱処理なし

比較例C：原料ガスとO<sub>2</sub>同時供給によるCu-CVD、熱処理なしまた、○、×は、以下のことを示している。

[0121] ○：テープ引き剥がし試験でCu膜剥がれが無かったもの

×：テープ引き剥がし試験でCu膜が箔状に剥がれたもの

上記表1から、本発明に係るCu膜形成方法を用いることにより、熱CVD法にて堆積したCu膜と高融点金属を含む拡散防止層との間の密着性を向上させることができることを確認した。なお、本実施例に挙げた拡散防止層は、本発明が適用できる被堆積下地の一例であり、Cuの拡散防止層として機能する高融点金属薄膜、高融点金属からなる合金薄膜、高融点金属の窒化物薄膜、高融点金属の珪化物、或いは高融点金属と窒素とシリコンからなる3元化合物について、これら下地薄膜上に密着性が良好なCu膜を形成する方法として、本発明は使用できると考えられる。

[0122] また、本発明では、拡散防止層表面に自然酸化膜が存在する例について説明したが、自然酸化膜が存在しない拡散防止層に対しても使用可能である。なぜならば、本発明におけるCVD時のO<sub>2</sub>同時供給により、拡散防止層表面は直ちに酸化され、自然酸化膜が存在する場合と同様の状態となるためである。

[0123] 実施例4

図4は、本発明の第4の実施例におけるCu薄膜中の不純物濃度を示す図である。この実施例では、原料ガスと

して(Hf ac) Cu (tmvs) Cuを用い、この原料ガスと共にO<sub>2</sub>を同時に供給して熱CVDを行った場合において、酸素と原料ガスとの分圧比に依存して堆積されたCu膜中の不純物濃度が変化することを示し、従来例と比較して不純物濃度が1/100以下となるような最適のO<sub>2</sub>供給量を示す。

[0124] 図4に示したCu膜は以下の方法により用意した。シリコンウエハーを熱酸化し、その表面に100nmのSiO<sub>2</sub>を形成した。次にCuの拡散防止層としてスパッタリング法によりTiN膜を堆積した。これを基板として、熱CVD法により約400nmのCu薄膜を堆積した。CVDの条件は、原料ガスとして(Hf ac) Cu (tmvs)を用い、Cu堆積中の基板温度は200℃とした。O<sub>2</sub>ガスは(Hf ac) Cu (tmvs)供給配管とは別系統の配管を介してCVD反応室へ供給した。また、O<sub>2</sub>ガス同時供給による不純物低減効果を明らかにするために、O<sub>2</sub>ガスの同時供給はCVD成膜開始から終了まで行った。分圧比依存性は原料ガスの流量を13sccm一定とし、O<sub>2</sub>ガス流量を0～50sccmの間で変えて、分圧比を変えた試料を作成した。

[0125] 図4の横軸は、原料ガスの分圧をP<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>の分圧P<sub>2</sub>と記述したときの分圧比P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>であり、縦軸は2次イオン質量分析法(SIMS)により分析したCu膜中の不純物濃度である。不純物として注目したのは、CVD原料ガスの(Hf ac) Cu (tmvs)の構成元素であった試料を作成した。

[0126] 図4の横軸は、原料ガスの分圧をP<sub>1</sub>、O<sub>2</sub>の分圧P<sub>2</sub>と記述したときの分圧比P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>であり、縦軸は2次イオン質量分析法(SIMS)により分析したCu膜中の不純物濃度である。不純物として注目したのは、CVD原料ガスの(Hf ac) Cu (tmvs)の構成元素であるC、O、F、Siであるが、Si

に関してはSIMSの検出限界以下( $<1\text{ ppm}$ )であり、図4からは除外した。不純物濃度の定量化は、スパッタリング法で堆積した高純度のCu膜にC、F、O、Siを所定量イオン注入したものを標準試料として、検出イオン強度の比較により行った。また、横軸左端は $\text{O}_2$ を同時供給しないで堆積した従来法によるCVD-Cu膜中の不純物濃度を示している。

【0127】図4から、 $P_1/P_2 \leq 2$ の条件でC、F濃度は従来例に比べ1桁低下していることがわかる。また、 $\text{O}_2$ を供給しているにも関わらず、 $P_1/P_2 \leq 2$ の条件下ではO濃度が従来例に比べ低下しており、適当な条件を選択することにより、 $\text{O}_2$ 同時供給が原料ガスの過剰な分解に起因する不純物の混入を抑制することができることを示している。特に、 $P_1/P_2$ がほぼ1に等しい場合においては、C、F濃度は従来のCVD-Cu膜と比べ約 $1/100$ となり、高純度化に対して極めて効果的であることが示された。

【0128】本実施例においては、拡散防止層として大気に入ったTiNを用いたが、TiNとCuを大気に曝すことなく連続して形成してもよい。この場合においても、本発明によるCVD-Cu膜の高純度化の効果は変わらない。なぜならば、従来の熱CVD法においては、TiN下地表面の自然酸化膜の存在の有無に関わらず、Cu膜への不純物混入が起こるが、本発明によるCVD法では、TiN表面は $\text{O}_2$ の導入により直ちに酸化されるので、結果として自然酸化膜が存在する場合と同様の機構でCu膜の高純度化が達成されるためである。

#### 【0129】実施例5

本実施例においては、Cu薄膜のCVD堆積初期に $\text{O}_2$ を同時供給して形成した酸素含有Cu層が、この酸素含有Cu層上に原料ガスのみを使用して堆積したCVD-Cu薄膜中の不純物濃度に影響を与えることを示し、CVD-Cu薄膜の高純度化に適した上記酸素含有Cu層の形成方法および酸素含有Cu層中の酸素濃度を示す。

【0130】図5は、被堆積下地として様々な濃度の酸素を含有したCu膜 $f_1$ 上に、Cu層 $f_2$ を原料ガスのみ用いてCVD法により堆積した場合について、Cu層 $f_2$ 中の不純物濃度のCu層 $f_1$ 中の酸素濃度に対する依存性を示した。また、図5中の横軸左端は比較例の高純度Cu下地(酸素含有濃度 $<1\text{ ppm}$ )上に、横軸右端は従来例のTiN下地上に、それぞれCu層 $f_2$ を原料ガスのみ用いてCVD法により堆積した場合について示した。

【0131】図5に示した実施例試料は、以下の方法で用意した。シリコンウエハーを熱酸化することにより、その表面に $100\text{ nm}$ の $\text{SiO}_2$ を形成した。次に、Cuの拡散防止層としてスパッタリング法によりTiN膜を堆積した。さらに、(Hf ac) Cu (tmvs)と $\text{O}_2$ を同時供給することにより、酸素を含有するCu層

$f_1$ を熱CVD法により基板温度 $200^\circ\text{C}$ で堆積した。

【0132】この酸素含有Cu層中の酸素濃度は、供給量を変えることにより変化させた。酸素含有Cu層 $f_1$ の膜厚は $100\text{ nm}$ とした。このようにして準備した基板上に引き続き(Hf ac) Cu (tmvs)を原料ガスとするCVD法により $300\text{ nm}$ のCu薄膜 $f_2$ を基板温度 $200^\circ\text{C}$ にて堆積した。Cu薄膜 $f_1$ および $f_2$ 中の不純物濃度は、SIMSにより分析した。

【0133】図5において、下地Cu膜 $f_1$ 中の酸素濃度を適当に制御することにより、原料ガス(Hf ac) Cu (tmvs)のみを用いたCVD法によっても高純度のCu膜を堆積することができることがわかる。特に酸素含有Cu層 $f_1$ 中の酸素濃度が約 $2000\text{ ppm}$ 以下の場合、この上に堆積したCu層 $f_2$ 中の不純物C、Fの濃度を $10\text{ ppm}$ 以下にすることができ、従来法と比較して不純物濃度を $1/100$ 以下にすることができ、CVD-Cu膜の高純度化に非常に有効であることが示された。

【0134】また、比較例として高純度のスパッタCu膜を下地として使用した場合を示したが、この場合上層CVD-Cu層 $f_2$ 中の不純物濃度は十分小さいが、高純度のCu膜をスパッタリング法により下地として堆積する場合には次のような問題があると考えられる。即ち、Cu配線が必要とされる半導体装置では、多層配線構造の微細化と高アスペクト化が進行し、スパッタリング法に代表される物理蒸着法では予想される高アスペクト段差を段差被覆性良く下地としてのCu薄膜を堆積することが困難になると考えられる。

【0135】一方、本発明による酸素含有Cu層をCVD法にて堆積する方法を用いれば、CVDの特徴である段差被覆性の良さを利用できるので、高アスペクト段差があるような被堆積基板に対しても、高純度のCuを堆積することができるという利点がある。

【0136】本発明における酸素含有Cu層の膜厚はできるだけ薄いことが望ましい。これは以下の2点の理由による。1点目は酸素含有Cu層から上層のCu層への酸素の拡散量の絶対量をできるだけ小さくすることが望ましいためである。2点目は原料ガスと $\text{O}_2$ との同時供給により酸素含有Cu層を堆積する場合、高濃度の酸素含有量を堆積するCVD条件では堆積速度が遅く、したがって生産性の面で酸素含有量の膜厚をできるだけ薄くすることが望ましいためである。

【0137】なお、以上の第1～第6の実施例では、Cu薄膜の堆積開始時から一定時間だけ酸素ガスを同時供給したが、堆積速度があまり問題とならない場合は、必ずしも酸素ガスの供給を停止する必要はない。さらに、酸素ガスの代わりにオゾン等の他の酸化性ガスを用いることも可能である。

【0138】また、被堆積下地である拡散防止膜表面に自然酸化膜が存在しない場合には、従来例においてもC



uと下地との密着性の問題はないと考えられるが、実施例1に記したように本発明によるCu膜中の不純物濃度の組成に関しては下地表面に自然酸化膜が存在しない場合においても同様の効果がある。

【0139】以上、高純度でかつ下地との密着性の良好な銅薄膜を形成する方法について説明したが、次に、銅薄膜を形成するための化学気相成長装置について説明する。

【0140】最初に、化学気相成長に用いる原料ガスである有機金属錯体等のガスを大流量かつ安定して基体表面上に供給することの可能な装置について説明する。

【0141】平滑性の優れた金属薄膜の堆積には有機金属原料の分圧制御が重要であり、本実施例に係る化学気相成長装置においては、気化室に供給する液体状態の原料の供給量を制御することにより分圧制御を行うことを特徴としている。従って、この気化室は、液体原料を滞留することなく直ちに気化させる機構を有する。即ち、単一或いは複数の液体原料の供給口を頂点とする円錐状の気化面を有し、さらに供給口から出た原料液体の流れを滞留させないために供給口より円錐面下方に向かって複数の溝が気化面に刻まれている構造を特徴とする。

【0142】このような気化室の構造により、気化室に導入された液体状態の原料は滞留することなく直ちに蒸発させることができる。なお、気化面は絶縁物例えば酸化物（シリコン酸化物）や窒化物（シリコン窒化物）にて形成されることが望ましい。何故ならば、気化面が金属などの導体であると、原料が金属表面の触媒効果により分解しやすくなり、本来ならば熱分解しない蒸発温度程度の低温でも分解が進行して、気化室に蒸気圧の低い分解生成物が溜まることになるからである。

【0143】有機金属を貯蔵しておく貯蔵室は、室温よりも低温に冷却可能であり、かつAr等の不活性ガスの導入により加圧状態にできることを特徴とする。貯蔵室の冷却は、気化室の構造で述べたように、原料の有機金属の熱分解による劣化を抑制するためのものである。本装置の構成の1つの特徴として、熱分解しやすい原料の保管は常時冷却された貯蔵室で行い、化学気相成長に供する分だけの量の原料を気化室に送り込めることである。これにより貯蔵時の分解が抑制され、原料の変質・劣化による蒸気圧の変動や膜質の変動を防止することが可能である。また、貯蔵室内は不活性ガスにより加圧状態にすることができ、有機金属の液面を不活性ガスにより押すことによって、供給系を介して気化室へ有機金属を圧送することができる。

【0144】貯蔵室と気化室との間は、細管とピエゾバルブよりなる供給装置にて接続されている。ピエゾバルブの開閉は反応室の圧力計と連動している。即ち、化学気相成長中の反応室の圧力は反応室に設置した圧力計、例えばバロトロン圧力計によって検知され、反応室の圧力を一定にするようにピエゾバルブを開閉して反応室内

の原料ガス分圧を一定値以上に制御する。また、原料供給量が所定の金属薄膜が堆積する供給量になった時点でピエゾバルブを閉止し、化学気相成長を停止させることができる。

【0145】気化室と反応室の間には、気化室にて蒸発せしめた有機金属錯体蒸気を被堆積基体表面上に均一に供給することを目的として、ガス整流板が設けられている。ガス整流板の構造としては、被堆積基体に対向した多数のガス噴出孔を有するもので、反応室と気化室を仕切っている。ガス整流板は被堆積基体の表面積以上の表面積を有し、かつ整流板上に設けられたガス噴出孔の設置領域の面積は、被堆積基体の表面積以上とする。この整流板により、気化室にて蒸発した有機金属錯体ガスは、噴出孔を通して被堆積基体上に均一に供給できる。

【0146】また、整流板と気化室との間には気化室を反応室から密閉する機構を設けて、これにより反応室への原料ガスの供給を開始・停止することも可能である。

【0147】以下に、上記した化学気相成長装置の概略について説明する。

【0148】図6は、この化学気相成長装置の概略を示す図である。図6において、参照数字41は薄膜を化学気相成長にて成膜する反応室を示し、反応室41内部はコンダクタンスバルブ41dを介して真空ポンプにより45cに示したように真空排気される。反応室41中には被堆積基体であるシリコンウエハ41bをその表面を下に向けて保持する石英ガラス製のサセプタ41cを備えている。シリコンウエハはサセプタによってヒータブロック41aに押しつけられることによって加熱され、その表面温度を所定温度に設定することが可能である。

これによって、基体表面にて原料ガスである有機金属錯体を熱分解せしめ、所定金属膜を堆積させる。

【0149】参照数字43は、液体状態にて供給された原料の有機金属錯体を蒸発させるための気化室を示す。気化室全体はヒータによって加熱可能である。気化室43の断面は円形であり、液体原料の供給口43dはその中心に位置している。この供給口を頂点として43aに示すような円錐型の気化面を配置している。気化面43aは石英ガラスで作成されており、液体状態の原料が円錐面下方に流れやすいように溝43bが刻まれている。有機錯体はこの加熱された気化面を下方に伝わるうちに蒸発し、45bに示したように反応室41へ供される。

【0150】また、気化室43はバルブ43eを介して反応室41とは独立に真空排気可能であり、気化室43中の水等の残留ガスを排気することができる。気化室43上部には反応室41と気化室43を隔離するバルブ43cを設けている。

【0151】参照数字42は、気化室にて蒸発した有機金属錯体ガスをウエハ表面に均一に供給するためのガス整流板を示し、整流板42には複数の小孔が設けられている。この整流板42は、原料ガスの流れの上流から下



流にかけて複数設置しても良いが、このうち少なくとも反応室41に一番近いものは被堆積基板であるウェハの径よりも大きくされている。また、整流板42に対し、バルブ42aを介して、不活性ガス等のガス42bを導入できるようになっており、これによって、ガス供給の調整を行うことが可能である。

【0152】原料の液体有機金属錯体45aは、貯蔵室44に保持される。貯蔵室44は冷却槽44eによって常時低温(10℃)に保持されている。貯蔵室44内は44dに示す不活性ガス(Ar)によって加圧状態(980 Torr)になっている。即ち、貯蔵室44内の有機金属錯体45aの液面はバルブ44cを介して導入された不活性ガス44dによって押されており、バルブ44aが開くことによって気化室43に有機金属錯体を圧送することができる。

【0153】貯蔵室44と気化室43との間は微細管44bによって接続されており、気化室へ導入される直前にピエゾバルブ44aが設置されている。ピエゾバルブ44aは反応室41に設置されたバロトロン圧力計41eからの出力によって開閉される。即ち、反応室41が所定圧力になるようにバルブ44aが開閉される。なお、少量の液体原料を制御性よく供給するために微細管44bの径は極力小さくした方が良く、本実施例では内径0.5mmのガラス管を用いている。

【0154】図9A及び9Bは、気化室についての他の例である。参照数字53dは液体原料の供給口、53aは気化面、53bは溝をそれぞれ示す。このように、複数の供給機構を具備しても良い。これにより、より大量の有機金属錯体を瞬時に蒸発することができ、また蒸発の基点も広がるので、より大口径のウェハ表面上へ均一に大量の原料ガスを供給することが可能となる。

【0155】有機銅錯体としては、例えば室温にて液体であるβ-ジケトン銅化合物を用いる。特に、蒸気圧が高く、基体表面にて比較的低温で分解するヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅([ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}$ ]Cu( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ))、ヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルシリルアセチレン銅([ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}$ ]Cu( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ))、ヘキサフルオロアセチルアセトン・ビストリメチルシリルアセチレン銅([ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}$ ]Cu( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ))のうちの少なくとも1つか、或いはこれら有機銅錯体の混合物であることが望ましい。

【0156】これらの有機銅錯体は比較的蒸気圧が高いが、被堆積基体であるシリコンウェハが大口径になるとともに反応室容積は飛躍的に大きくなり、従来の有機銅錯体ガスの供給方法では、所定の有機銅錯体ガスの供給量を確保することは困難である。

【0157】本発明では、この問題点を解決するために、前述のような特徴を持つ気化装置にて液体状態で供給された有機銅錯体を滞留させることなく直ちに気化さ

せる方法をとっており、反応室に大流量の有機銅錯体を送り込むことが可能である。

【0158】また、反応室への有機錯体供給量は気化室での有機錯体の滞留がないため、液体原料の供給量と一致する。従って、1回あたりの成膜に使用する原料量を事前に把握しておき、この供給量に達した時点で成膜を停止することによって、安定した膜厚再現性が得られる。

【0159】さらに、本装置を用いた前述の薄膜形成方法においては、キャリアガスは基本的には不必要なので、供給した原料ガスはキャリアガスによってその濃度が低下することがなく、原料ガスの利用効率が上がり生産コスト的にも有利である。

【0160】なお、反応室と反応室を排気する真空ポンプとの間にコンダクタンスバルブを設け、その開口率を反応室圧力によって自動制御することによって、反応室圧力を一定に保持することも可能であるが、この場合においても本発明による原料ガス供給量の大量化を用いることが平滑性の優れた銅薄膜を作成するために効果的である。

【0161】次に、上述した化学気相成長装置を用いた金属薄膜の具体的形成方法に係る実施例について説明する。

#### 【0162】実施例6

この実施例では、図6に示す上記化学気相成長装置を用いて、TiNを被堆積下地表面とするウェハ(TiN 60nm/SiO<sub>2</sub> 100nm/Siウェハ)上に銅薄膜を形成する例について説明する。

【0163】TiNはCu原子がSiO<sub>2</sub>、或いはSi中に拡散することを防止するためのバリアメタルである。なお、堆積温度、即ち被堆積基体表面温度は160℃に設定した。反応室及び気化室を $5 \times 10^{-2}$  Torrになるまで真空排気した後、図6のバルブ42aを開けてArを100 sccm流し、この時の反応室圧力が $2.5 \times 10^{-1}$  Torrになるようにコンダクタンスバルブ41dの開口率を調整した。その後、バルブ42aを閉じてArガスの供給を止め、反応室41を再び真空排気した。気化室は60℃に加熱した。化学気相成長の原料としてはヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン([ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}$ ]Cu( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ))を用いた。

【0164】次に、ピエゾバルブ44aによる反応室圧力の自動制御機構を待機状態にし、その保持圧力設定値を $2.5 \times 10^{-1}$  Torrとした。そして、自動制御装置を動作状態にしてピエゾバルブ44aを開け、反応室41の圧力を $2.5 \times 10^{-1}$  Torrに保持するように気化室43に上記原料錯体を供給して、銅薄膜の化学気相成長を行った。なお、反応室41と気化室43との間のゲートバルブ43cは有機銅錯体の供給と同時に開けても良いし、また事前に開けておいても良い。ピエゾバ

ルブ44aを通過した液体原料量が0.8gになった時点でピエゾバルブ44aを閉止し、原料ガスの供給を停止することによって銅薄膜の成膜を停止した。この間に要した時間は約5分であった。

【0165】銅薄膜は鏡面膜であり、その表面平滑性を示す指標の一つである光の反射率は、780nmの光を用いて測定したところ95%（スパッタリング法により室温にて成膜した膜厚400nmの銅薄膜を100%とする）を得た。これは、上記化学気相成長法によって成膜された銅薄膜の表面平滑性がスパッタリング法によって得られる非常に平滑性の優れたものと比較して遜色のないことを示している。

【0166】なお、本実施例の銅薄膜の電気抵抗は4端子シート抵抗測定より $2.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と従来のアルミニウム薄膜 $2.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と低く、低抵抗微細配線用薄膜として優れている。また、銅薄膜中の不純物分析をオージェ電子分光法によって行ったところ、C, O, F, Siといった原料の有機金属錯体中に含まれる元素はいずれも検出限界（約2%）以下であり、本実施例で得られた銅薄膜の純度が高いことも示された。

#### 【0167】実施例7

この実施例では、図6に示す化学気相成長装置を用い、段差被覆性と平滑性に優れた銅薄膜の形成方法に係るものである。被堆積基板としてはシリコンウエハ上のシリコン酸化膜にリソグラフィ技術を用いて溝状のパターンを形成し、しかる後に溝状パターン表面全体にバリアメタルであるTiNを形成したものをを用いた。即ち、被堆積基板の積層構造としてはTiN30nm/SiO<sub>2</sub>400nm/Siウエハであり、SiO<sub>2</sub>層に深さ400nm、幅330nmの溝パターンが存在する。

【0168】堆積温度、即ち被堆積基体表面温度は160℃に設定した。反応室及び気化室を $5\times 10^{-2}\text{Torr}$ になるまで真空排気した後、図6のバルブ42aを開けてArを100sccm流し、この時の反応室圧力が $2.5\times 10^{-1}\text{Torr}$ になるようにコンダクタンスバルブ41dの開口率を調整した。この後、バルブ42aを閉じてArガスの供給を止め、反応室41を再び真空排気した。気化室は60℃に加熱した。化学気相成長の原料としてはヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅（ $[(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{Si})$ ）を用いた。

【0169】次に、ピエゾバルブ44aによる反応室圧力の自動制御機構を待機状態にし、その保持圧力設定値を $2.5\times 10^{-1}\text{Torr}$ とした。そして、自動制御装置を動作状態にしてピエゾバルブ44aを開け、反応室41の圧力を $2.5\times 10^{-1}\text{Torr}$ に保持するように気化室43に上記原料錯体を供給して、銅薄膜の化学気相成長を行った。なお、反応室41と気化室43との間のゲートバルブ43cは有機金属錯体の供給と同時に開けても良いし、また事前に開けておいても良い。まず、段

差被覆性が良好であることを確認することを目的として、溝がCuで完全に埋め込まれてしまう前の段階で堆積が終了するように有機金属錯体の供給を停止した。即ち、ピエゾバルブ44aを通過した液体原料量が0.16gになった時点でピエゾバルブ44aを閉止し、原料ガスの供給を停止することによって銅薄膜の成膜を停止した。この間に要した時間は約1分であった。

【0170】銅薄膜の膜厚は80nmと非常に薄いにも関わらず連続膜となっており、平滑性は優れていることが確認された。溝内部での膜厚と溝外部（テラス部分）での膜厚がほぼ等しく、また溝の角部にも均一に銅が堆積していることから、段差被覆性も非常に良いことが確認できた。

【0171】次に、溝パターンをCuで完全に埋めた場合の例を述べる。銅薄膜の形成手順と前述と同じであり原料の供給量は0.8gとした。原料供給開始より供給停止までに要した時間は約5分であった。Cu成膜後に特に熱処理によるフロー等の処理を施さなくても、溝内にボイドがない平滑埋め込みが達成できた。

#### 【0172】実施例8

本実施例では、図6に示す化学気相成長装置を用いて、銅薄膜の堆積形状に及ぼす原料ガス圧力の影響を実験的に調べた。基板温度は160℃、原料の有機銅錯体の反応室41中の分圧は $5\times 10^{-2}\text{Torr}$ から $5\times 10^{-1}\text{Torr}$ の範囲において銅薄膜の化学気相成長を行った。分圧の調整は反応室にバルブ43eからArガスを100sccm流し、この時の反応室41の圧力が $2.5\times 10^{-1}\text{Torr}$ になるようにコンダクタンスバルブ41dの開口率を調整した後、反応室41の原料ガス圧力が所定の値になるように気化室43への原料液体の供給量を自動制御することによって行った。なお、1回の成膜に使用する有機錯体の総量は原料ガス圧力条件によらず一定とした。

【0173】即ち、総供給量は一定とし、供給速度を変えることによって、反応室圧力を変えた。被堆積基体としてはTiNを下地表面とするウエハ（TiN60nm/SiO<sub>2</sub>100nm/Siウエハ）を用いた。原料の有機錯体としてはヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルビニルシラン銅（ $[(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{Si})$ ）を用いた。

【0174】上記実験条件において得られた銅薄膜の平滑性を反射率（%）に基いて示す。いずれの資料も銅薄膜の膜厚は約400nmであった。反射率測定を行った光の波長としては780nmを用いた。反射率90%以上は銅薄膜表面の凹凸が50nm以内であり、平滑性は良好と判断した。

【0175】反射率の測定結果は、次に示す通りである。即ち、原料ガス分圧が $5\times 10^{-2}\text{Torr}$ の時、反射率74.1%、 $1\times 10^{-1}\text{Torr}$ の時、91.8%、 $5\times 10^{-1}\text{Torr}$ の時、94.7%となった。

【0176】以上の結果より、平滑性の優れた銅薄膜を形成するためには、反応室内の原料ガスの分圧を $1 \times 10^{-1}$  Torr以上に維持することが望ましい。

【0177】なお、上記有機銅錯体の代わりに、室温にて液体である有機銅錯体として例えばヘキサフルオロアセチルアセトン・トリメチルシリルアセチレン銅 ( $[(CF_3CO)_2CH]Cu(C_6H_5Si)$ )、ヘキサフルオロアセチルアセトン・ビストリメチルシリルアセチレン銅 ( $[(CF_3CO)_2CH]Cu(C_6H_5Si)_2$ ) を用いても同様の結果が得られた。

【0178】次に、大量の原料ガスを制御性良くかつ安定してCVD反応室へ供給することを可能とする化学気相成長装置の他の例について説明する。

【0179】図8は、本発明の化学気相成長装置に使用されるCVD原料供給装置を示す図である。図8において、シリンダー61が、回転可能な円筒（リボルバー）62に、中心軸63を外して形成されている。シリンダー61の数は単数であっても、複数であっても良い。各シリンダー61は、リボルバー62が所定の回転角になったときに、図8(a)に示すように、シリンダー61の一端が液体原料の供給口64に接続される構造となっている。

【0180】図8(a)に示す状態において、液体原料の供給口64には常時加圧された液体のCVD原料が配管を通して供給されており、シリンダー61が供給口64に接続されることにより、シリンダー61の端部65を介して、シリンダー61内に所定量の液体原料が充填される。この充填段階では、シリンダーの他端（供給口と反対側の端）66は、リボルバー62を覆う隔壁71によって遮断され、原料がシリンダー61外へ漏れ出さないようになっている。

【0181】次に、リボルバーを所定角度だけ回転し、図8(b)に示す状態を経て、図8(c)に示す状態になると、液体原料が充填されたシリンダー61の端部65が高圧ガス供給口67と重なるようになる。この時、同時にシリンダー61の他端66が原料噴射口68に重なるような位置に、原料噴射口68が設けられている。高圧ガス供給口67には常時加圧された不活性ガスが配管を通して供給されており、シリンダー61が高圧ガス供給口67と重なった瞬間に、不活性ガスが、シリンダー61内に隙間なく充填された液体原料を、原料噴射口68の側へ押し出すことになる。これにより、一定量のCVD原料が、CVD反応室側へ噴射供給される。

【0182】このシリンダー61への原料充填段階と原料噴射段階を交互に繰り返すことにより、所定量のCVD原料をCVD反応室へ供給することができる。

【0183】図8に示すCVD原料供給装置では、シリンダー61は、リボルバー62に1個設けられているが、図9に示すように、リボルバー62にシリンダーを複数個（61a～61d）設けることも可能である。こ

の場合、各シリンダー61a～61dは、リボルバー62の同心円上に等分配角度で配置することにより、次々と原料充填と噴射を行うことが可能となる。

【0184】シリンダー61の容積は、その目的にもよるが、1回のCVD成膜に必要な液体原料の容積以下とする。例えば、決まった膜厚の薄膜を常に堆積する目的で使用するCVD装置ならば、この膜厚を堆積するために必要な液体原料とほぼ同じ容積のシリンダー容積としても良いし、また数種類の膜厚の薄膜を同一装置で堆積したければ、シリンダー容積を小さくして、複数回の原料噴射・供給することにより、所望の膜厚になるようにしても良い。

【0185】以上のようなCVD原料供給装置を供えたCVD装置を図10に示す。図10に示すCVD装置において、原料噴射口68は、シリンダー61の容積に比べ十分大きな容積を有する気化室81に連結されている。気化室81は、加熱可能であり、ここで噴射された液状あるいは霧状のCVD原料は加熱され、直ちに蒸発させられる。原料噴射口68がリボルバー62と接する部分は、室温に保持されることが望ましい。これはコンダクタンスが小さな原料噴射口68で原料が意図しない熱分解を起こし、噴射口68が目詰まりすることを防止するためである。従って、原料噴射口68のシリンダー側と気化室側とは熱絶縁されていることが必要である。

【0186】また、リボルバー側を積極的に冷却することも効果的である。

【0187】気化室81で気体となった原料ガスは、ガス整流板91を通り、CVD反応室92内に設置された加熱された基板94表面に導入される。この時、気化室81へ原料ガス供給系統とは別に不活性ガス等のキャリアガス82を導入しても良い。

【0188】次に、本発明の化学気相成長装置を用いた薄膜堆積方法について、CVDによるCuの堆積を例にして説明する。CVD原料としては、室温で液体のヘキサフルオロアセチルアセトン銅オレフィンやヘキサフルオロアセチルアセトナン銅アルキンなどの有機銅化合物を用いる。

【0189】有機銅化合物は、不活性ガスによる圧送によって貯蔵槽から原料供給口まで輸送される。原料液体は、この圧送用不活性ガスによって常時押されているため、原料供給口まできている液体の有機銅化合物は、常時加圧された状態にある。原料供給装置のリボルバーを所定の位置まで回転させることにより、供給口からシリンダー内へ液体の有機銅化合物が注入される。

【0190】次に、リボルバーを回転させ、有機銅化合物が充填されたシリンダーを噴射口および高圧ガス供給口に接続する。シリンダー内の有機銅化合物は高圧気体に押し出されて噴射口から気化室に送り込まれる。気化室は、有機銅化合物の熱分解開始温度以下に加熱しておくことにより、噴射された有機銅化合物を直ちに蒸発さ

せることができる。例えば、有機銅化合物として(Hf ac)Cu(tmvs)を用いた場合には、気化室の温度は90℃以下が望ましい。

【0191】気化室において蒸発した原料ガスは、ガス整流板を介してCVD反応室に配置された基板の表面に到達する。この時、ガス整流板および気化室からCVD反応室に至る原料ガス経路は、原料ガスの再凝結を防止する目的で、前記気化室の温度と同じか少し高めの温度に加熱しておくことが望ましい。また、気化室からCVD反応室までの経路途中での原料ガスの滞留を抑制する目的で、不活性なキャリアガスを気化室に導入しても良い。基板はCuの堆積のために必要な温度に加熱しておく。例えば、前記(Hf ac)Cu(tmvs)を原料ガスとする熱CVDの場合には、基板温度を200℃以下に設定することが望ましい。

【0192】所望の膜厚のCu膜の成膜を本発明によるCVD装置を用いて行う場合には、以下のような手順で行うことができる。すなわち、気化室をバイパスライン83を介して十分真空排気した後、気化室とCVD反応室の間にあるゲートバルブ95を開ける。その後またはほぼ同時にシリンダーより前記原料ガスの供給方法を用いた原料ガスの噴射を行う。シリンダーを回転させることにより、所望の膜厚になるまで複数回の原料ガス噴射を連続して行う。

【0193】既定の回数の原料ガス噴射を行った後、CVD反応室の圧力が原料噴射時の圧力に比し十分低くなった時点でゲートバルブ95を閉じる。次に、気化室をバイパスライン83を介して真空排気する。この時、気化室に不活性ガスを流しながら排気を行っても良い。以上で1回の成膜工程が終了する。

【0194】なお、本発明のCVD装置について、CVDによるCu膜の成膜を例にして説明したが、本発明のCVD装置は液体のCVD原料を使用する他のCVDにも使用可能である。例えば、トリイソブチルアルミニウムに代表される液体の有機アルミ化合物を原料とするAl薄膜のCVDによる成膜や、テトラキスジメチルアミドチタンに代表される有機チタン化合物を原料ガスとするTi薄膜やTiN薄膜のCVDによる成膜、あるいはペンタエトキシタンタルに代表される有機タンタル化合物を原料ガスとするTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜等の誘電体薄膜のCVDによる成膜、もしくはテトラエトキシシランに代表される有機シリコン化合物を原料ガスとするSiO<sub>2</sub>薄膜等の絶縁薄膜のCVDによる成膜などに対して、本発明によるCVD装置およびそれを用いた成膜方法は適用可能である。

【0195】また、本CVD装置はCVD原料として有機金属化合物に限らず、常温近傍で液体である無機金属に対しても適用可能であることを付記する。この例としては室温で液体であるTiCl<sub>4</sub>などのハロゲン化金属があげられる。

【0196】加えて、本発明のCVD装置について、熱CVDを例にして説明したが、本発明によるCVD原料供給装置およびこれを使用したCVD原料供給法は、熱CVDに限らず、プラズマCVDや光CVD法に対しても適用可能である。

【0197】以上説明した本発明による化学気相成長装置では、所定量の容積を有するシリンダーを内蔵したりリボルバーを回転させることにより、シリンダーへの一定量の液体CVD原料を充填された液体CVD原料の噴射を行うことにより、大流量かつ一定量のCVD原料ガスをCVD反応室に瞬時に供給することができる。また、本発明による化学気相成長装置では、リボルバー機構がCVD原料の計量と輸送との両方の機能を有するので、従来の液体輸送法などに代表される連続的な原料供給方法で問題となる加熱されたコンダクタンスの低い開閉機構が必要ではなく、従って、CVD原料の分解や変質に伴うこれら部分での目詰まり等の不具合がなく、安定した原料供給が可能となる。

【0198】以下、以上説明した化学気相成長装置の実施例について説明する。

#### 【0199】実施例9

本実施例では、本発明によるCVD装置をCu薄膜形成に適用する例について示す。図11は、本発明によるCVD装置の原料供給装置の内、シリンダーおよびリボルバー部分の概略図である。シリンダー61は内径4mm、深さ10mm(シリンダー容積0.13cc)の円柱状の穴をあけることにより形成した。シリンダー61の中心軸はリボルバー62の中心軸63から外れた位置とした。円柱状のリボルバー62にはその中心軸63を回転中心として、十分なトルクを有するステップモーターで回転する機構を設けた。

【0200】リボルバー62は、図11に図示した隔壁71、72によって形成される密閉可能な容器に収納した。隔壁71および72にはリボルバー62が回転したときにシリンダー61の開放された両端5および6が合致する位置に、図11に示したように、液体原料供給口64、高圧ガス供給口67、原料噴射口68を設けた。液体原料供給口64と高圧ガス供給口67は、リボルバー中心軸63に対して対称の位置に、また高圧ガス供給口67と原料噴射口68、はリボルバー62をはさんで対向する位置とした。

【0201】液体原料供給口64、高圧ガス供給口67、原料噴射口68の内径は、すべてシリンダー61の内径と同じ4mmとした。また、液体のCVD原料が、リボルバー62回転中シリンダー61外へ漏れ出さないように、テフロン製リング75でシールした。原料噴射口側の隔壁71は中央に熱絶縁を目的とする石英板を挟み込んだ3層構造とした。また、原料噴射口68は、噴射された原料が再付着しにくいように、外側に向かってテーパをつけた。

【0202】この供給装置をCVD反応室92に連結した。図10はそのようなCVD装置の概略図である。液体のCu-CVD原料である(Hfac)Cu(tmvs)は、 $1\text{ kg G/cm}^2$ に加圧されたArガスにより、室温に保持された貯蔵槽84から前記液体原料供給1164まで圧送した。また、高圧ガス供給口67には、 $2\text{ kg G/cm}^2$ に加圧されたArガスをマスフローコントローラ(図示せず)を介して供給した。気化室内面はCVD原料の表面分解に対して不活性になるようにテフロンコーティングした。

【0203】気化室81とCVD反応室92の間には、多数の孔を開けた石英製のガス整流板91を設けた。ガス整流板91とCVD反応室92との間には、ゲートバルブ95を設けた。ゲートバルブ95を用いた理由は、気化室81で発生した原料ガスを滞留することなく反応室92に送り込むため、その経路はできるだけコンダクタンスが大きいことが望ましいためである。

【0204】気化室81には、上記原料ガスの供給経路とは別に、キャリアガスを導入するための配管82および気化室81内を排気するためのバイパス排気用配管83を接続した。CVD反応室92にはヒータ93によって加熱可能な基板94を設置した。基板94は、ガス整流板91の面に対して対向する位置関係とした。CVD反応室92には、真空排気のため、配管(図示せず)を介してドライポンプ(図示せず)を接続した。

【0205】以上のように構成されたCVD装置を用い、Cuの堆積を行うことにより、本発明の効果を検証した。Cuを堆積する基板は以下のように予め準備した。即ち、6インチのシリコンウエハーを熱酸化し、その表面に膜厚100nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成した。次に、スパッタリング法により、Cuに対する拡散防止層として公知のTiN薄膜を30nm堆積した。この基板94をCVD反応室92内に設置し、CVD反応室92を真空排気した後、基板94を200℃に加熱した。

【0206】次に、バルブ26を介して気化室81内を十分真空排気した後、バルブ26を閉め、ゲートバルブ95を開けた。この時、気化室81はヒータにより均一に60℃になるように加熱された。また、ガス整流板91は、内蔵するヒータにより65℃になるように加熱された。そして、配管82、ガス整流板91、ゲートバルブ95を介して、10sccmのArガスを導入した。

【0207】反応室92内の圧力が定常状態(0.15 Torr)になった後、リボルバー62を回転させ、シリンダー61端と原料供給口64の位置を一致させ、シリンダー61内に(Hfac)Cu(tmvs)を充填した。次に、シリンダー61を180度回転させ、シリンダー61端を高圧ガス供給口67および原料噴射口68の位置に一致させ、前記高圧ガス供給口67まで来ているArガス(マスフローは20sccmに設定)によって、(Hfac)Cu(tmvs)を気化室側に噴霧

した。この時、CVD反応室92内の圧力は約3 Torrまで一瞬上昇し、すぐに1 Torr以下まで減少した。

【0208】10秒間この噴射状態で保持した後、リボルバー62をさらに180度回転させ、再度液体原料の充填位置にシリンダー61を設定した。そして、再びシリンダー61に(Hfac)Cu(tmvs)を充填し、さらに180度リボルバー62を回転させて、前述と同様の原料噴射を行った。このような原料の充填と噴霧のサイクルを8回繰り返した。

【0209】8回目の噴霧終了後、リボルバー62の回転位置を噴射位置にとめたまま、反応室92内の圧力が0.3 TorrになるまでCVD反応室92内を排気した後、ゲートバルブ95を閉じ、Cuの成膜終了とした。ゲートバルブを閉じると同時にバイパスライン83を介して、気化室81をキャリアガスを流しながら次の基板94上へのCu成膜の準備が整うまで排気した。以上が1回の成膜工程であり、そのタイムテーブルを図12に示した。

【0210】上記方法で成膜したCu膜の膜厚を触針式段差計で測定したところ、約400nmであった。計8回の原料ガス噴射に要した時間は約2分間であり、従来の原料供給法を使用したCVD法によるCu成膜速度と同等の成膜速度が得られた。

【0211】次に、噴射回数によって、成膜されるCu膜厚の制御が可能であることを示すために、堆積されたCu膜の膜厚と原料ガス噴射回数との関係を調べた。図13にその結果を示す。図13から、噴射回数に対してCu膜厚は1次比例し、噴射回数とシリンダー容積によって堆積するCu膜厚を制御できることが示された。また、同一条件でのCu堆積を繰り返すことにより、堆積されたCu膜厚の再現性を調べたところ、±10%以内であり、膜厚の再現性を確保することが難しいバブリング法や、気化器部分で目詰まり等の不具合を起こしやすい液体供給法などの従来のCVD原料供給法に比べて、本発明によるCVD装置および薄膜形成方法が優れた堆積膜厚の再現性と原料供給の安定性を有することが示された。

【0212】なお、本発明の実施例では、Arキャリアガスおよび噴射用Arガスと(Hfac)Cu(tmvs)のみを用いて説明したが、これらガスに加えて第3のガスをCVD反応室に供給することも可能である。また、Cuの原料ガスとしては、本実施例で用いた(Hfac)Cu(tmvs)の代わりに他の有機銅化合物、例えばヘキサフルオロアセチルアセトナン・ビストリメチルシリルアセチレン銅やヘキサフルオロアセチルアセトナン・トリメチルシリルプロピン銅などの室温で液体である有機銅化合物であれば、どのような有機化合物でも使用可能である。さらに室温で固体である有機化合物でも、適当な溶媒に溶かすことによつて液化できる場合

には本発明を適用できる。

#### 【0213】実施例10

本実施例では、本発明によるCVD装置をAl薄膜形成に適用する例について示す。実施例9で説明したCVD装置を用い、Cu原料の代わりにAlのCVD原料であるトリイソブチルアルミニウム(TIBA)を用いた。ただし、気化室のテフロンコーティングは行わなかった。被堆積基板としては、6インチのシリコンウエハーを熱酸化し、その表面に100nmのSiO<sub>2</sub>膜を形成し、その後スパッタリング法により、拡散防止層として公知のTiN薄膜を30nm堆積した。

【0214】この基板をCVD反応室に設置し、真空排気後、380℃に加熱した。また気化室の温度を90℃、ガス整流板の温度は150℃とした。実施例9と同様の手順でTIBAをシリンドーに充填し、高圧ArガスによってCVD反応室に供給した。TIBAの充填と噴射のサイクルを4回繰り返してAl薄膜を堆積した。Al薄膜の膜厚を測定したところ、約450nmであった。TIBAの1回目の噴射から4回目の噴射までに要した時間は約1分間であり、従来の原料供給法を使用したCVD法によるAl成膜速度と同等の成膜速度が得られた。

【0215】また、噴射回数を変えて堆積されるAl膜厚との関係を調べたところ、膜厚は噴射回数に比例して増加し、噴射回数とシリンドー容積によって堆積するAl膜厚を制御できることが示された。さらに、同一条件でのAl堆積を繰り返し、堆積膜厚の再現性を調べたところ、膜厚の変動は±10%以内であり、本発明によるCVD装置および薄膜形成方法が優れた堆積膜厚の再現性と原料供給の安定性を有することが示された。

【0216】なお、本実施例ではArキャリアガスおよび噴射用ArガスとTIBAのみを用いて説明したが、これらガスに加えて第3のガス、例えばH<sub>2</sub>ガスをCVD反応室に供給することも可能である。また、Alの原料ガスとしては、本実施例で用いたTIBAの代わりに他の有機銅化合物、例えばジメチルエチルアミンアラン(DMEA)などの液体状態の粘性がさほど高くなく、シリンドーまでの圧送が可能な有機アルミニウム化合物に対して適用可能である。また、室温下で固体又は粘性が高く、圧送が困難なジメチルアルミニウムハイドライド(DMAH)などに対しても、圧送系を加熱するなどして適用可能である。

【0217】次に、CVD装置内部の加熱された部分に堆積したCu膜の膜剥がれを防止することにより、ウエハーのダストによる汚染を防止し、かつCVD装置内の洗浄の頻度を下げることにより、CVD装置の稼働率を上げることが可能な化学気相成長装置について説明する。

【0218】本CVD装置は、広義には、被堆積基板であるウエハーを加熱する装置とウエハーを保持するため

の装置を含むCVD反応室を具備し、またCVD反応室にCVD原料ガス等を供給するためのガス供給系とCVD反応室内の原料ガス等を排気するための真空排気系を具備する。さらに本CVD装置は、反応室内の意図してあるいは意図せずに加熱される部分のうち原料ガスもしくは原料ガスの反応生成物に曝される部分の表面が銅もしくは銅酸化物によって被覆されていることを特徴とする。

【0219】本発明の銅または銅酸化物で被覆された反応室内の表面部分とは、具体的にはウエハーを加熱するための加熱装置、およびウエハー周辺部に存在する装置の部分である。例えば、図14に示すCVD装置内部のウエハーを保持する目的あるいはウエハー裏面に原料ガスが回り込むことを防止する目的で設置された保持リング112の表面および側面、ヒータ保持台113の表面および側面などが該当する。特に、保持リングはCVD中に加熱されたウエハーと密着するため、ウエハー上以外では最もCuが化学気相成長しやすく、したがって保持リング上にCVDによって堆積したCu膜が膜剥がれを生じ易いため、保持リング表面を予め銅薄膜により被覆しておくことは効果的である。

【0220】これら銅薄膜の堆積には、スパッタリング法に代表される物理蒸着法(PVD法)を用いることが望ましい。これは、PVD法によって堆積したCu膜の方がCVD法のそれよりも、被覆すべき下地との密着性がよいためである。また、被覆すべき下地とCu膜との間に密着層をさらに積層してもよい。密着層としてはTiNに代表される高融点金属の窒化物もしくはNbやTaに代表されるCuと相図上で2相分離系となる高融点金属が望ましい。ただし、この場合、必ずしもCu配線構造においてよく用いられているバリアメタルである必要はなく、AlやTiに代表される下地とCuとの密着性を上げるための挿入される金属を密着層として用いることも可能である。

【0221】本発明において、上記装置表面を予めCuにて被覆しておく理由は以下の2点である。

【0222】(1)加熱された装置表面に意図せず堆積したCVD-Cu膜は下地との密着性が悪く、膜厚の増加と共に剥がれ易くなる。これを防止するために、比較的下地との密着性が良好なCu膜を予め被覆しておくことにより、CVD-Cu膜はこの被覆Cu膜上に堆積することになり、直接CVD-Cu膜が装置表面に堆積した場合に比べ、下地との密着性が改善され、膜剥がれが起り難くなる。

【0223】(2)予め表面平滑性の高いCu膜を被覆しておくことにより、この上に堆積するCVD-Cu膜の表面平滑性に関して、直接CVD-Cu膜が装置表面に堆積した場合に比べ、優れている点である。

【0224】CVD-Cu膜の表面平滑性は、Cu堆積の進行(膜厚)に対し、一般に最初は徐々に向上し、あ

る膜厚にて平滑性が最大になり、さらに膜厚が増加すると次第に悪化する。初段階の膜厚と共に平滑性が向上するのは、Cu-CVDでは、基板上でCuの核発生が生じ、核が合体を繰り返しながら島状に成長し、最終的には基板をCu膜が多いつくす成長過程をとるからである。

【0225】連続膜となったCu膜はしばらくの間、ある程度の表面平滑性を保って成長を続けるが、さらに膜厚が増加すると、Cu連続膜上に2次核が発生し、これが粒状に粗大化して表面平滑性が悪化し始める。この2次核から成長したCu粒は剥がれ易く、ダストとなってウエハー表面を汚染する問題がある。したがって、より厚い膜厚となっても表面平滑性が劣化しないことが望ましい。

【0226】予めCuにて被覆した装置表面に成長するCVD-Cu膜は、十分に平滑な同一材料上への堆積となるため、前述の堆積初期における島状の成長が無視できるので、堆積が進行してCu膜の膜厚が増加しても下地である被覆Cu膜の表面平滑性が維持され、2次核の発生が少なく、したがって装置表面に直接CVD-Cu膜の堆積が起こった場合に比べ、ダスト発生は少なくなると考えられる。なお、上記被覆材料としては純銅のかわりに酸素を微量含む銅、もしくは酸化銅を用いることもできる。また、酸素を微量に含む銅あるいは酸化銅とは純銅を被覆後、その表面が意図的にあるいは意図せず酸化されたものも含む。

【0227】本発明において、ウエハー保持リング112上に被覆したCu膜の結晶性を制御することは、その上に堆積するCVD-Cu膜の平滑性をさらに向上させる点において望ましい。具体的には、ウエハーリングを単結晶材料にて作製し、この上にエピタキシャル成長を利用して単結晶Cu膜を堆積することにより、単結晶Cu膜で被覆されたウエハーリングを作製することが可能である。単結晶Cuを被堆積下地として用いた場合、その上に堆積するCVD-Cu膜の平滑性が多結晶Cuを被堆積下地として用いた場合よりも改善される理由としては以下の点が考えられる。

【0228】CVD堆積速度は、一般にCu結晶面方位に対し依存性を持つ。つまり、被覆Cu膜が多結晶である場合、異なった面方位を有する単結晶ごとに薄膜厚さ方向の成長が異なるため、膜厚が増大すると共に凹凸が発生し、表面平滑性が悪化し、最終的には前述の2次核発生と粒状のCu成長が生じることになると考えられる。被覆Cu膜が単結晶である場合には、その上に成長するCVD-Cu膜は単結晶成長をすることが期待でき、したがって、厚さ方向の成長速度に局所的な分布がなく、表面平滑性の低下は最小限に抑えることができる。

【0229】また、被覆Cu膜を単結晶となるように成膜するために、ウエハー保持リングをアルミナの単結晶

(サファイヤ)で作製することが望ましい。サファイヤをウエハー保持リングの形状に切り出す場合に、被覆すべき表面の面方位を指定することにより、エピタキシャル成長を利用したCu単結晶作製が可能である。例えば、サファイヤ<024>面を被覆面とすることにより、加熱スパッタリング法によるCu(100)単結晶の成膜が可能である。

【0230】なお、ウエハー保持リングの材料としては、Cuとエピタキシャル方位関係を有するもので装置構成上問題とならない材料ならば、どのような材料でも使用可能である。また、Cu被覆方法としては、被覆される材料との密着性が良好な他の成膜方法、例えばメッキを用いることも可能である。さらに、被覆によらず上記原料ガスあるいは原料ガスの反応生成物に曝される装置部位がバルクの銅や酸化銅で形成されていてもよい。

【0231】次に、本発明の別の形態について説明する。本発明によるCVD装置は、CVD原料ガスが反応を起こした結果生じる固体の反応生成物を除去するために考案されたものであり、広義には、被堆積基板であるウエハーを保持するための装置を含むCVD反応室を具備し、また、CVD反応室にCVD原料ガス等を供給するためのガス供給系とCVD反応室内の原料ガス等を排気するための真空排気系を具備する。さらに、本CVD装置は、上記真空排気系を構成する真空ポンプと化学気相成長室の間の少なくとも1箇所に、加熱可能な原料ガス反応面を有し、前記反応面が銅あるいは銅酸化物にて被覆されていることを特徴とする。

【0232】本発明に係るCVD装置において、銅あるいは銅酸化物にて被覆されている加熱可能な原料ガス反応面とは、具体的には図14の装置121を示す。原料ガス反応面は、反応室と真空ポンプを接続する配管中に設置され、内蔵のヒータにより加熱ができる構造となっている。この銅もしくは銅酸化物で形成された反応面の表面にてCu-CVD反応生成物である2価の銅化合物、例えば(hfac)<sub>2</sub>CuをCuと他の構成分子とに分解することにより、固体の反応生成物が真空ポンプなどがある排気下流部へ流入するのを防止し、ポンプ等の故障を防ぐ。

【0233】反応面表面を銅または銅酸化物により構成することには以下の理由がある。銅または銅酸化物表面は(hfac)<sub>2</sub>Cuの分解に対し触媒的に作用するため、他の材料の表面よりも(hfac)<sub>2</sub>CuからCuを析出させやすい。その結果、凝結して固体となる(hfac)<sub>2</sub>Cuの大部分が消費されるため、上記反応面の下流に流れる反応生成物としては殆どが気体の(hfac)および(hfac)分解生成物となる。

【0234】この触媒能力としては、銅酸化物が優れるため、銅酸化物にて反応面を形成することが望ましい。また、銅または銅酸化物を用いるもう一つの理由としては、反応面には銅のみが堆積するので、長時間使用して



もその反応面は常に銅もしくは銅酸化物となるためである。表面を銅酸化物の状態で維持するためには、反応面を加熱した状態でウエハー処理毎に微量の酸素を流すことによって実現できる。

【0235】(h f a c)<sub>2</sub>Cuの除去効率をあげるためには、反応面の表面積を排気コンダクタンスが十分とれる範囲でできるだけ大きくすることが効果的である。このため、反応面の形状としては図15に示したような多数の円錐面を重ね合わせたものや、図16に示したような多孔体が考えられる。

【0236】上記反応面の動作温度としては200~350℃が望ましい。この温度範囲の設定は上記反応面上への銅析出速度が十分に除去能力が高く、かつ反応面に堆積する銅が(h f a c)の分解に起因する不純物を取り込まないようにするためである。除去能力をできるだけあげるためには、上記温度範囲中でできるだけ高い温度にて動作させることが望ましい。

【0237】また、本発明による反応生成物除去装置は上記場所以外にも適用することができる。例えば、原料ガス貯蔵タンクや原料ガス供給系内など高濃度の原料ガスに曝される領域をパージするために設けられた配管と真空ポンプとの間に設置し、固体の反応生成物を除去して真空ポンプの故障を防止する目的にも使用できる。

【0238】以上、主として銅の化学気相成長装置について記述したが、同様の化学反応を利用して薄膜を堆積する他の金属の化学気相成長装置についても本発明に記述した被覆材料および反応面材料にCVDを行おうとする金属または金属酸化物を使用することにより、適用可能である。例えば、(h f a c)基とAu原子を含む原料ガスを利用する化学気相成長装置などが上げられる。特に高価な貴金属のCVDを行う場合には、本発明を用いることにより純粋な貴金属の回収が容易になる利点もある。

【0239】以下、反応室内の表面を銅もしくは銅酸化物によって被覆した化学気相成長装置の具体的実施例について説明する。

#### 【0240】実施例11

図14は、本発明の実施例に係る化学気相成長装置の概略を示す図である。この実施例では、Cu-CVD反応室の加熱された部分に意図せず堆積するCu膜の密着性を良好にし、膜はがれを防止する方法の一例を示す。

【0241】本装置の基本的構成はウエハー上にCuを化学気相成長法によって堆積するためのCVD反応室111、反応室に原料ガスを送り込むためのガス供給系、および反応室内の原料ガス等を排気するための真空排気系から成る。CVD反応室は、ウエハー110を加熱するためのヒータ115、ヒータとウエハーを支持するための支持台113、ウエハーをヒータに密着させ、かつウエハー裏面へのCVD原料ガスの回り込みを防ぐための保持リング112、原料ガスを基板表面に対して均一

に供給するためのガス整流板116からなるコールドウォール型の熱CVDである。

【0242】ガス供給系は液体状のCu-CVD原料の貯蔵槽141、貯蔵槽内のCVD原料をバブリングにより気化するための不活性化ガス147の配管、気化した原料ガス142を反応室まで輸送するための配管118からなる。また、排気例は反応室内を高真空まで排気できる主ポンプ131とその補助ポンプ132を備える。以上は一般的な熱CVD装置の構成要件である。本発明の特徴であるCu被覆114は保持リング112の上面及び側面と、ヒータ支持台113の外周部に行った。Cu被覆はスパッタリング法により行った。保持リングは石英製、ヒータ支持台はステンレス製とした。

【0243】以上に述べた化学気相成長装置を用い、CVDによるCu膜の堆積実験を行った。CVD原料136としては、銅の1価化合物である(h f a c)Cu(t m v s) ; [(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>CH]Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Si)を用いた。被堆積基板としてはSiウエハー上に熱酸化膜を100nm形成し、さらにこの上にスパッタリング法により30nmのTi薄膜と60nmのTiN薄膜を積層したものをを用いた。このウエハーをTiN表面が拡散板116と対向するようにヒータ上に置き、さらにウエハー外周部を上部より保持リングで押さえヒータ上に固定した。

【0244】次に、CVD反応室を10<sup>-4</sup>Pa台まで真空排気し、その後、ヒータを加熱してウエハー表面温度が180℃になるように調整した。ウエハー温度が一定になった後、貯蔵槽を約70℃に加熱することにより、CVD原料の蒸気圧を上昇させ、さらにArガスによるバブリングを行うことにより、原料ガスとArとの混合気体をCVD反応室に導入した。原料ガスを2分間供給した。原料ガス供給の開始と停止は、バルブ140の開閉により行った。この結果、ウエハー(TiN)上に約400nmのCu膜を堆積した。この時、ウエハー保持リングの表面温度は約160℃まで上昇しており、この1回のCVD実験中に約150nmのCu膜が予めCuにて被覆しておいた表面に堆積していることが認められた。

【0245】CVD後のこの保持リング表面はCVD前と同じ鏡面を保っており、またCu膜の保持リング表面からの剥がれは認められなかった。また、ヒータ支持台の側面には、その位置によって異なるが、若干量のCuが堆積した。Cu堆積量が最も多いのは、図中ウエハー保持リングに近い部分であり、ウエハー保持リング上に堆積したCu膜と同程度の膜厚のCuが堆積していた。この部分におけるCu膜剥がれも同様に起こっていなかった。

【0246】次に、本発明によるCVD装置により、多数枚のウエハーに対してCu成膜をCVDにて行い、CVD装置内に意図せず堆積したCu膜が剥がれしない



ことを確認するための実験を行った。60枚の6インチウエハーに対し、それぞれ400nmのCu膜を堆積温度180℃にてCVD成膜した。その後、CVD装置内部を観察したところ、ウエハー保持リングおよびヒータ支持台側面に多量のCu膜が堆積していることが確認された。ウエハー保持リングに堆積したCu膜の膜厚を測定したところ、約10μmであった。このウエハー保持リング上に堆積したCu膜は、少し白濁しているものの、膜剥がれは起こっていなかった。また、テープ引き剥し試験（メンディングテープ・スコッチ<sup>®</sup>810を用いた）においても、Cu膜剥がれは生じず、堆積したCu膜とウエハーリングとの密着性が良好であることが確認された。

【0247】一方、比較例として、従来のようにウエハー保持リングに予めCu膜を堆積しておかない場合について、上記実施例と同様の実験を行った。ウエハー保持リングは石英製とした。これは、一般的に石英等の絶縁物上には堆積選択性があり、ウエハー上と比較して石英上にはCVD堆積が起こりにくいことを期待することが多いための材料選択である。上記実施例と同じくウエハーを180℃に加熱し、400nmのCuをウエハー上に堆積した後、CVD装置内部を観察した。ウエハー保持リング上には約100nmのCu膜が堆積していた。この状態ではCu膜は膜剥がれを起こしていなかったが、上記材料による選択性は確保されていないことがわかった。

【0248】そこで、上記実施例と同様に、60枚の6インチウエハーに対し、それぞれ400nmのCu膜を堆積温度180℃にてCVD成膜した。その後、CVD装置内部を観察したところ、ウエハー保持リングおよびヒータ支持台側面に多量のCu膜が堆積していることが確認された。ウエハー保持リングに堆積したCu膜は、バルクのCu膜に比べて赤味をおびた白濁膜であり、その一部分は膜はがれを生じていた。

【0249】また、ヒータ支持台側面においても、一部膜剥がれが有り、CVD反応室底面に剥離したCu膜が落ちていることが認められた。このCu膜剥離は、CVD装置にて処理するウエハー表面をダストで汚染する可能性が非常に高く、問題である。さらに、本比較例において、ウエハー保持リング上に堆積したCu膜の密着性を上記実施例と同じくテープ引き剥し試験により評価したところ、容易に箔状のCu膜が剥がれ、密着性が劣悪であることが確認された。

【0250】以上の結果より、本発明によるCVD装置を用いることにより、CVD反応室内の加熱される部分に意図せずCu膜が厚く堆積しても、これらCu膜が膜剥がれを生じることがなく、したがってCVD反応室内を洗浄するための定期的メンテナンスの頻度を下げることができ、CVD装置の稼働率を向上させることができると考えられる。

# 【0251】実施例12

図17は、本発明の他の実施例に係る化学気相成長装置のうち、ウエハー保持リングの概略を示す図である。この実施例では、ウエハー保持リング上に意図せず堆積するCu膜の密着性を良好にし、膜剥がれを防止すると共に、ウエハー保持リング上に堆積するCu膜の表面平滑性を改善し、Cu膜の平滑性が損なわれることによって発生するダストを低減する方法の一例を示す。

【0252】図17(a)は、アルミナ単結晶製のウエハー保持リング152の表面に約400nmの単結晶Cu膜を被覆したものである。単結晶Cu膜被覆の形成方法は、以下のように行った。アルミナ単結晶の面方位は、保持リング面が六方晶のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (024)面となるようにした。このアルミナ単結晶を約400℃に加熱しながらスパッタリング法によりCu膜を堆積することにより、約400nmの(100)単結晶Cu膜151を形成することができた。図17(b)は、石英製ウエハー保持リング151の表面および側面に約400nmのCu膜152をスパッタリング法により堆積したものである。この場合、Cu膜は主としてCu(111)とCu(100)結晶粒からなる多結晶膜である。図17(c)は、従来例を示す石英製のウエハー保持リングである。

【0253】これら3種類のウエハー保持リングを、CVD反応室に設置し、多数枚のウエハー上にCuをCVDにより堆積した後、保持リングに堆積したCu膜の密着性を観察した。CVDによるCu堆積条件は、実施例10と同じく、ウエハー温度180℃にて熱CVDを行い、処理ウエハー毎に400nmのCu膜を堆積した。原料ガスとしては(hfac)Cu(tmv)sを用いた。60枚の6インチウエハーを処理した後、図17(a)に示した単結晶Cu膜被覆したウエハー保持リング上には約10μmのCu膜が堆積していた。このCVD時に堆積したCu厚膜のウエハー保持リングとの密着性をテープ引き剥し試験（メンディングテープ・スコッチ<sup>®</sup>810を用いた）により評価したところ、膜剥がれは生じず、良好な密着性が得られていることが確認された。

【0254】また、同様に60枚のウエハーを処理した後、図17(b)に示した多結晶Cu膜被覆したウエハー保持リング上には約10μmのCu膜が堆積していた。このCVD時に堆積したCu厚膜のウエハー保持リングとの密着性をテープ引き剥し試験（メンディングテープ・スコッチ<sup>®</sup>810を用いた）により評価したところ、図17(a)の保持リングと同様に、膜剥がれは生じず良好な密着性が得られていることが確認された。

【0255】一方、従来例を示す図17(c)のウエハー保持リングを用い、同様に60枚のウエハーを処理したものは、保持リング上に約10μmのCu膜が堆積していたが、一部Cuが膜剥がれを起こしていることが観

察された。このCu厚膜のウエハー保持リングとの密着性をテープ引き剥し試験(メンディングテープ・スコッチ<sup>®</sup> 810を用いた)により評価したところ、箔状の膜剥がれが生じた。以上より、多数枚のウエハーを処理したことにより、ウエハー保持リング上に堆積したCu膜の膜剥がれを防止するにあたっては、本発明による多結晶Cu膜による被覆、もしくは単結晶Cu膜いずれを用いても効果的である。

【0256】次に、これら3種類のウエハー保持リングをCVD反応室に設置し、多数枚のウエハー上にCuをCVDにより堆積した後、保持リングに堆積したCu膜の表面平滑性を観察した。CVDによるCu堆積条件は、実施例10と同じく、ウエハー温度180℃にて熱CVDを行い、処理ウエハー毎に400nmのCu膜を堆積した。原料ガスとしては(hfac)Cu(tmv s)を用いた。計60枚のウエハーを処理する途中で、ウエハー保持リングを抜き取り、ウエハー保持リング上に堆積したCu膜の表面平滑性を光反射率の測定を行うことにより評価した。反射率測定に用いた光の波長は720nmとした。

【0257】上記3種類のウエハー保持リングそれぞれに対し、その上に堆積したCu膜の膜厚と反射率との関係を図18に示す。図18中の反射率は、Siウエハー上にスパッタリング法によりTiNを60nm堆積し、このTiN上にスパッタリング法により400nmのCu膜を室温にて堆積することにより得た鏡面Cu膜の反射率を100%として表した。

【0258】図18によれば、単結晶Cu膜を被覆したウエハー保持リングでは、膜厚増加に伴う反射率の低下が最も小さく、他の2種類のウエハー保持リングに比べ厚いCu膜が堆積してもCu膜表面の平滑性が維持されていることを示している。また、多結晶Cu膜を被覆したウエハー保持リングでは、上記単結晶Cu膜被覆したウエハー保持リングには及ばないものの、従来のCu膜被覆していない保持リング上に堆積したCu膜に比べ、厚膜化した時点での反射率が高く、平滑性の維持に効果的であるといえる。

【0259】以上述べてきたように、ウエハー保持リングに予めCu膜を被覆する方法を用いることにより、CVD時にウエハー保持リングに堆積するCu膜が厚膜化した場合においても、Cu膜の平滑性が維持されるため、表面平滑性が悪くなることによって生じるCu微粒等の脱落に起因したダストの発生を抑制することができる。特に、ウエハー保持リングに予め被覆するCu膜を単結晶とすることにより、上記平滑性をより高い状態に維持することができる。

#### 【0260】実施例13

この実施例では、Cu-CVDの原料ガスとして1価の銅化合物を用いた場合にCVD反応によって生じる2価の銅化合物を効果的に除去する装置および方法の一例を

示す。

【0261】図14中に示すように、本実施例12に係る上記2価銅化合物の除去装置121は、CVD反応室111とCVD反応室内を真空排気するための主ポンプ131の間に設置した。除去装置121内部は図15に示すように、多数枚の円錐型をした銅製の反応面122からなる。反応面は除去装置外側に設置したヒータにより加熱可能である。この除去装置を具備した熱CVD装置を用いてCu-CVDによる堆積を行った。CVD原料ガスは銅の1価化合物である(hfac)Cu(tmv s)を用いた。被堆積基板としてはSiウエハー上に熱酸化膜を100nm形成し、さらにこの上にスパッタリング法により30nmのTi薄膜と60nmのTiN薄膜を積層したものをを用いた。

【0262】ウエハーをCVD反応室内に設置した後、バルブ142a、142b、141bを開けて主真空ポンプ(ターボ分子ポンプ)131、補助ポンプ(ドライポンプ)132により、排気経路117、124を介して、CVD反応室内を $10^{-4}$ Pa台まで真空排気した。

次に、ウエハー温度を180℃に設定し、バルブ142aおよび142bを閉め、コンダクタンス可変バルブ141aを開け、排気経路が除去装置121を介するようにした。また、除去装置内の反応面122の温度が250℃となるようにヒータ123にて加熱した。そして、バルブ146を開け、除去装置内に30sccmのO<sub>2</sub>ガスを導入した。

【0263】その後、バルブ140を開け、CVD原料ガスをCVD反応室内に導入し、CVDを行った。約2μmのCu膜をウエハー上に堆積した後、バルブ140を閉じることによりCVD原料ガスの導入を停止し、反応室内が $10^{-2}$ Paになるまで除去装置を介して真空排気し、その後バルブ141aを閉め、バルブ142aおよび142bを再び開けて、CVD反応室内が $10^{-4}$ Pa台になるまでさらに真空排気を続け、同時にヒータ123を室温まで冷却した。つまり、原料ガス供給中および原料ガス供給停止後しばらくの間、反応室内より排気される原料ガスおよびその反応生成物はすべて除去装置121内でO<sub>2</sub>と混合された状態で、加熱された銅製の反応面に接しながら真空ポンプへ流れることになる。

【0264】CVD装置を停止させた後、排気系を解体し、CVD反応室111、配管117、124、除去装置121それぞれの内部、および主ポンプ131の吸気口側内部を観察することにより、本発明による除去装置の効果調べた。その結果、1価の(hfac)Cu(tmv s)がCVD反応を起こした結果生じる2価のCu化合物(hfac)<sub>2</sub>Cuの存在を示す特徴的な緑色の固体結晶はいずれの箇所にも存在せず、かつ除去装置内の反応面122にCVD時に堆積したと考えられるCu薄膜が認められた。このことから、本装置を用いることにより、1価の銅化合物をCVD原料ガスとして用

いる場合に反応生成物として発生する2価の銅化合物が排気系内に固体の微結晶として析出することがなくなり、これら固体微結晶が例えばターボ分子ポンプの動翼に付着して故障の原因となることを防止できる。

【0265】なお、本実施例においては反応面を銅で形成したが、反応面は酸素雰囲気中で加熱されるので、実質的にはその表面は酸化されている。また、反応面上には、2価の銅化合物が分解した結果生じたCuが堆積されるが、これも酸素雰囲気中で加熱されて直ちに酸化される。すなわち、本発明においては、少なくとも除去装置の動作中に、この反応面が銅酸化物あるいは酸素を含有する銅となっていることが特徴である。そこで、反応面を最初から酸化銅で形成しておいてもよい。

【0266】また、本実施例における除去装置内の反応面の形状は、図15に示したものに限られない。本発明における反応面は、表面積が多量の固体反応生成物を分解除去するために十分大きく、かつCVD反応室の圧力設定のために必要な排気速度が得られる限りにおいて、どのような形状でも取り得る。例えば、図16に示したような、銅あるいは銅酸化物の円柱に多数の穴を貫通したものを考えることができる。

【0267】一方、本実施例の比較例として、Cu-CVDを行っている間、図1に示したCVD反応室の排気を除去装置21を介さず、配管124を介して直接真空ポンプにより排気した場合、上記実施例と同様に約2μmのCu膜をウエハー上に堆積した後、CVD反応室、排気系配管、主ポンプ内部を観察したところ、配管内面およびポンプ内面に直径0.3mm程度の緑色の粉の付着が認められた。

【0268】この固体析出物は、その色から2価のCu化合物(hfac):Cuであると考えられ、CVDによる堆積を続けることにより、上記部分への析出物の蓄積が進行し、最終的にはポンプの故障の原因になることが懸念される。また、上記配管部およびターボ分子ポンプを加熱して、2価の銅化合物の析出を低減すること方法も考えられるが、結局これら部分のさらに下流に析出物が落積されることになり、問題の解決にはならない。

#### 【0269】実施例14

この実施例では、実施例13で説明したCu-CVD反応生成物の除去装置を、CVD装置の別の場所に適用する一例を示す。

【0270】Cu-CVD原料ガスを貯蔵槽からCVD反応室に送り込むための原料ガス供給系は、一般に原料ガスの凝結を防ぐ目的で50℃～100℃に加熱されるが、これは一方で1価銅化合物である原料ガスの一部分が2価銅化合物へ変化する不均化反応を促進するため、原料ガス供給系配管内には固体の2価銅化合物が蓄積されやすいという問題がある。この2価銅化合物は、原料供給系を排気するための真空ポンプに混入して故障の原因となったり、あるいはCVD反応室に流れこんでウエ

ハー上に付着し、ダストの原因になる問題がある。

【0271】これを防止するために、図19に示すように、除去装置121をCVD原料ガス供給系を排気するための配管125の途中に設置した。除去装置の動作方法としては、バルブ143を閉めてCVDによるCu堆積を終了した後、貯蔵槽136の入り口および出口バルブを閉め、原料ガスの供給系配管への流入を停止する。除去装置121内の反応面122を約250℃に加熱し、バルブ146を開け10sccmのO<sub>2</sub>を除去装置10に供給する。

【0272】次に、バルブ143、144aおよび144bを開け、原料ガス供給系の配管を除去装置を介して排気する。この時、除去装置に流したO<sub>2</sub>ガスが原料ガス供給系側に逆流しないように、十分な流量のAr等の不活性ガス147で原料供給系配管をパージしながら排気することが望ましい。約5分間上記排気を行った後、原料ガス配管118内、その排気配管125、およびポンプ131内部を観察したところ、2価の銅化合物の析出を示す緑色粉は見られなかった。

【0273】以上より、本発明によるCu-CVD反応生成物の除去装置は、CVD反応室の排気系に限らず、原料ガス供給系などのCVD原料ガスに曝されるCVD装置部分に発生する2価の銅化合物固体を効果的に取り除くことが可能である。

【0274】本発明による化学気相成長装置は、反応室内でウエハー表面以外に意図せず、堆積するCu膜の剥離を抑制し、ダストの発生を低減できるため、CVD装置内部の定期的な洗浄の頻度を低くすることができ、結果として化学気相成長装置の稼働率をあげることが可能となり、従来よりも工業的生産性をあげることができる。

【0275】また、本発明による化学気相成長装置は、CVD原料ガスの反応の結果生じる固体の反応生成物を真空ポンプに流入する前に効率よく除去できるため、ポンプの故障を防止することができ、結果として化学気相成長装置の稼働率をあげることが可能となり、従来よりも工業的生産性をあげることができる。

#### 【0276】

【発明の効果】以上説明したように、本発明(請求項

1)によれば、銅原子を含む有機金属化合物を原料ガスとするCVD法を用いて銅薄膜を形成するに際し、少なくとも成長開始より所定時間の間だけ銅原料ガスと共に酸化性ガスを供給することにより、高純度かつ低抵抗の銅薄膜を形成することができる。また、本発明(請求項2)によれば、銅薄膜の堆積後に成長温度よりも高い温度で熱処理を行うことにより、下地との密着性に優れ、かつ高純度で低抵抗の銅薄膜を形成することができる。従って、銅薄膜を配線や電極として用いた優れた特性の半導体装置を実現することが可能となる。

【0277】更に、本発明(請求項15、20)によれ

51

ば、大量の原料ガスを制御性よくかつ安定してCVD反応室に供給することが可能である。また、本発明(24)によれば、反応室内でウェハー表面以外に意図せず堆積するCu膜の剥離を抑制し、ダストの発生を低減できるため、CVD装置内部の定期的な洗浄の頻度を低くすることができ、結果として化学気相成長装置の稼働率をあげることが可能となり、従来よりも工業的生産性をあげることができる。

【0278】更にまた、本発明(請求項29)によれば、CVD原料ガスの反応の結果生じる固体の反応生成物を真空ポンプに流入する前に効率よく除去できるため、ポンプの故障を防止することができ、結果として化学気相成長装置の稼働率をあげることが可能となり、従来よりも工業的生産性をあげることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図2】実施例及び比較例における各試料のCu膜の深さ方向の不純物濃度のSIMS分析結果を示す図。

【図3】本発明の第2の実施例に係る半導体装置の製造工程を示す斜視図。

【図4】本発明の第4の実施例におけるCu薄膜中の不純物濃度を示すグラフ図。

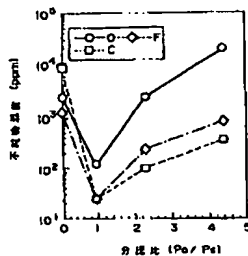
【図5】被堆積下地として様々な濃度の酸素を含有したCu膜f<sub>1</sub>上に、Cu層f<sub>2</sub>を原料ガスのみ用いてCVD法により堆積した場合について、Cu層f<sub>2</sub>中の不純物濃度のCu層f<sub>1</sub>中の酸素濃度に対する依存性を示すグラフ図。

【図6】本発明の化学気相成長装置の概略を示す図。

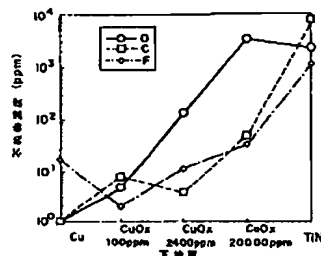
【図7】図6の装置の変形例を示す図。

【図8】本発明の化学気相成長装置に使用されるCVD原料供給装置を示す断面図。

【図4】



【図5】



52

【図9】複数のシリンダーが設けられたリボルバーを示す図。

【図10】図8に示すCVD原料供給装置を供えたCVD装置を示す図。

【図11】本発明の化学気相成長装置に使用されるCVD原料供給装置の他の例を示す断面図。

【図12】図10に示すCVD装置を用いてCuの成膜を行なった場合のタイムテーブルを示す図。

【図13】堆積されたCu膜の膜厚と原料ガス噴射回数との関係を示す特性図。

【図14】本発明の他の実施例に係るCVD装置を示す図。

【図15】多数の円錐面を重ね合わせた反応面を示す図。

【図16】多孔体に設けられた反応面を示す図。

【図17】本発明の他の実施例に係る化学気相成長装置のウェハー保持リングの概略を示す図。

【図18】3種類のウェハー保持リングそれぞれの上に堆積したCu膜の膜厚と反射率との関係を示す特性図。

【図19】Cu-CVD反応生成物の除去装置を他の場所に設けたVD装置を示す図。

【符号の説明】

11, 31...シリコンウェハ

12, 32...シリコン酸化膜

13, 33...TiN薄膜

14, 34...自然酸化膜

15, 35, 36...Cu薄膜

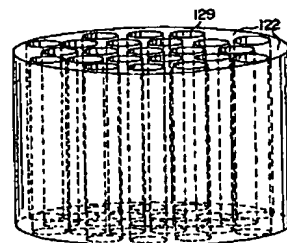
41...反応室

42...ガス整流板

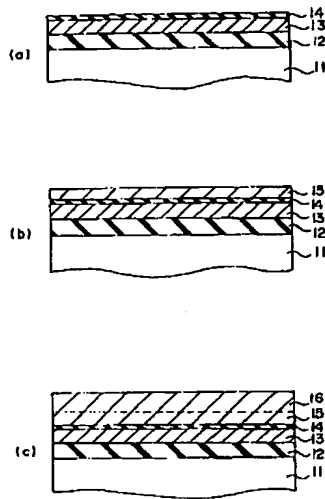
30 43...気化室

44...貯蔵室

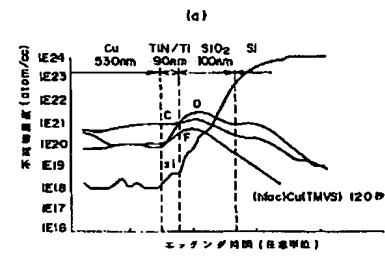
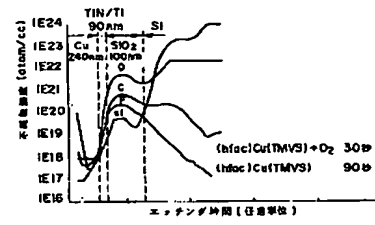
【図16】



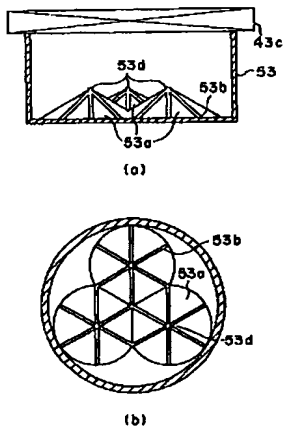
【図1】



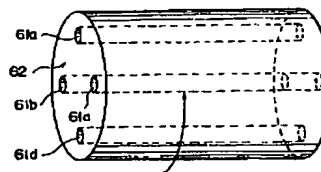
【図2】



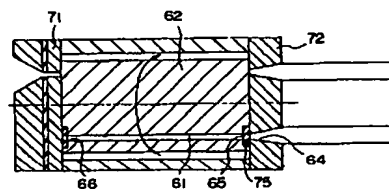
【図7】



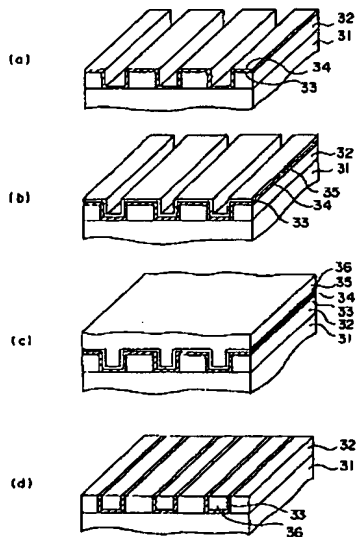
【図9】



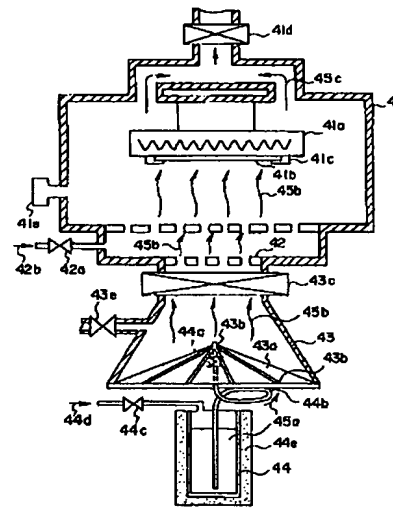
【図11】



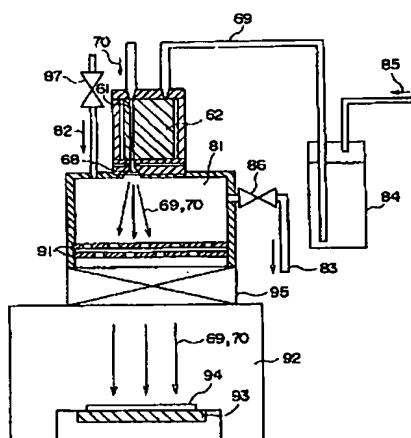
【図3】



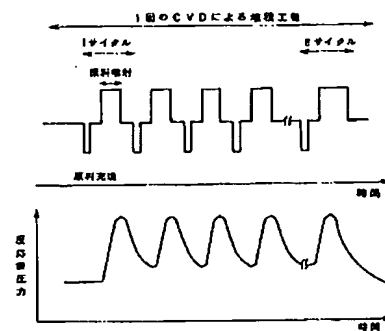
【図6】



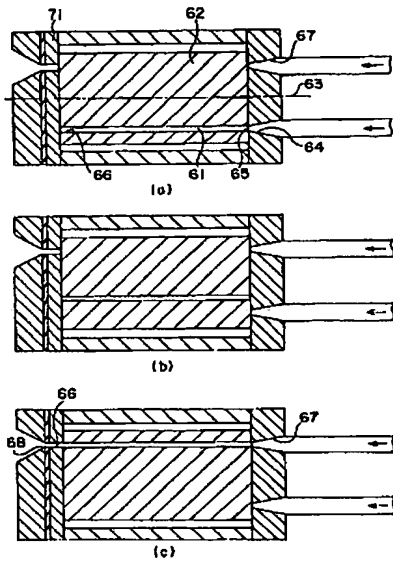
【図10】



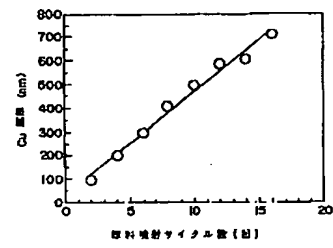
【図12】



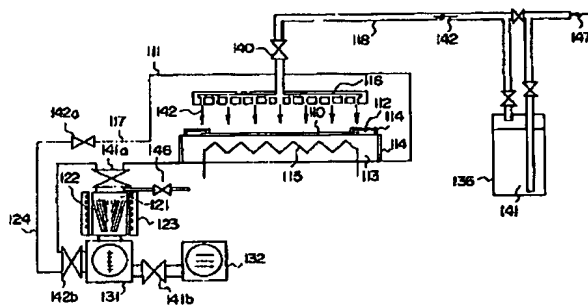
【図8】



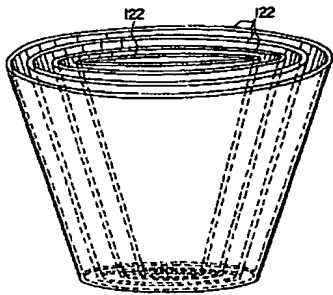
【図13】



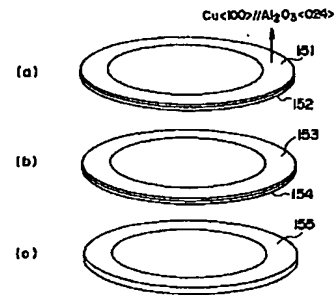
【図14】



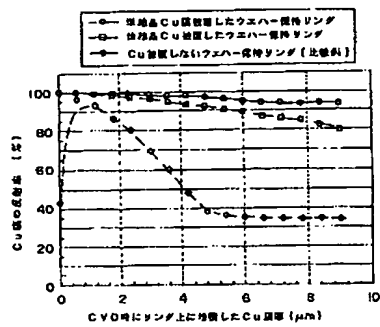
【図15】



【図17】



【図18】



【図19】

